

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

Geoquímica del boro en rocas españolas

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Irene Sánchez-Vega Castillo

Madrid, 2015



BIBLIOTECA U.C.M.

5308167958

Dep^e 1757
T
975

GEOQUIMICA DEL
BORO EN
ROCAS ESPAÑOLAS

por

IRENE SANCHEZ-VEGA CASTILLO

D-5
FACULTAD DE CIENCIAS
MADRID

R 9.446

Tesis doctoral presentada en la
Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid

CURSO 1959-1960

Quiero ante todo rendir homenaje a todos los maestros de quienes he recibido enseñanza y que me han iniciado en las Ciencias Geológicas, inculcándome al mismo tiempo su afición e interés por los problemas geológicos.

Debo la realización del trabajo que me ha servido como tema a esta memoria en primer lugar al Excmo. Sr.D. Maximino San Miguel de la Cámara a quien va dirigida toda mi gratitud puesto que con sus magistrales lecciones me ha dado todos aquellos conocimientos geológicos que han sido la base de este trabajo. Así mismo siempre he encontrado su solícita ayuda cuando los inconvenientes de todo orden con que tropezaba en mi tarea fomentaban en mí el desánimo.

También debo dar las gracias al Dr. Fpaz-

cisco de Pedro Herrera, Encargado del curso de Análisis Petroquímico de la Facultad de Ciencias en la Universidad de Madrid, que me ha hecho aprovechar su experiencia en el dominio químico, me ha iniciado en los problemas geoquímicos y me ha ayudado con sus consejos para la preparación y redacción de esta memoria.

Por amable invitación del Prof. Guido Carebbi, Director del Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica della Università di Firenze que generosamente puso a mi disposición dicho Istituto con sus Laboratorios y gracias a la pensión de estudio concedida por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas he tenido la gran ventaja de trabajar allí, durante tres meses, bajo la dirección del Prof. Franco Tonani, Jefe de la División Geochimica del Consiglio Nazionale delle Ricerche y Jefe del Laboratorio de Espectrografía, aprendiendo las técnicas espectrográficas que me han servido para la obtención de los datos experimentales que son el fundamento de la presente memoria.

Gracias a todos los miembros del citado Istituto, de modo especial a la Srta. Coradossi, con

los que durante mi permanencia en Italia he trabajado en un ambiente de investigación, lleno de simpatía del que siempre guardaré vivo recuerdo

Agradesco a los Profs. San Miguel Arribas y Parga Pondal las muestras que con sus características petrológicas han puesto a mi disposición para su análisis y el interés que se han tomado por mi trabajo.

Gracias doy también a todos los compañeros que con sus palabras de aliento me han animado a realizar esta tarea y a los que me han ayudado proporcionándome material de trabajo de las zonas que me interesaban, dado que por mi condición de mujer la geología de campo con sus largos desplazamientos era harto difícil.

Gracias al personal del Laboratorio que me han preparado con rapidez y esmero las muestras.

Después de este obligado preámbulo me regta hacer constar que con esta memoria no pretendo haber realizado una tarea completa y mucho menos perfecta, pero confío en que a pesar de sus defectos e imperfecciones se sabrá apreciar el tesón con que se ha trabajado y reconocer que trabajo y tiempo se emplearon con

la esperanza de contribuir con las determinaciones espectrográficas de boro realizadas, no tantas como hubiera sido mi deseo, a la Geoquímica del boro en las rocas españolas, esperando seguir esta labor ya con un carácter regional si dispongo de la ayuda necesaria.

Por todo lo cual presento hoy esta mi memoria con la confianza de que la juzgaran benevolamente.

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO I

Pág.

Métodos analíticos

1.- Procedimientos colorimétricos	7
2.- Técnica espectrográfica	11
A- Preparación de muestras	13
B- Electrodes	18
C- Aparatos	20
-espectrógrafo	
-generador	
-fotómetro	
-osciloscopio	
D- Material fotográfico	22
E- Procedimiento de análisis	23
F- Fotometría	25
-galvanométrica	
-osciloscópica	

CAPITULO II

Parte experimental

1.- Análisis semicuantitativo	31
A- Preparación de patrones y comparación	32
B- Obtención de espectrogramas	36
C- Medición fotométrica	37
D- Discusión de resultados semicuantitativos	59
2.- Análisis cuantitativo	76
A- Preparación de patrones	77
B- Obtención y medición de espectrogramas	79
C- Resultados cuantitativos espectroquímicos	85

CAPITULO III

Pág.

Estudio Geoquímico

1.- Distribución del boro en las rocas	88
2.- Contenido de las rocas españolas	99
3.- Distribución regional	
A- Rocas de Galicia	129
B- Rocas graníticas de Cataluña	138
C- Rocas de Extremadura	148
D- Rocas de la Cordillera Central	156

CAPITULO IV

Relación entre bore y edad de los granitos 187

CAPITULO V

<u>Resumen</u>	194
<u>Conclusiones</u>	199

BIBLIOGRAFIA 202[illegible]

INTRODUCCION

o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o

Debido a la dificultad que presenta la de -
terminación del boro, a causa de las pequeñas canti -
dades normalmente presentes en las rocas, existen po-
cos trabajos sobre la determinación de dicho elemento
y, aún menos, que se ocupen de la distribución del bo-
ro en rocas graníticas.

No ha de causar extrañeza pués que Washing-
ton (114) en sus análisis de rocas ígneas, que son
alrededor de cinco mil, solamente en tres muestras,
dos aplitas y un granito dá únicamente como "traza"
el boro.

En 1932 se dan a conocer los primeros datos
numéricos obtenidos espectrográficamente, como los que

posteriormente se obtendrán, sobre el contenido de boro en rocas.

Dos importantes trabajos de Geldschmidt y Peters (34-35) establecen los fundamentos de la moderna geoquímica del boro. En el primero de ellos dan como resultado de sus determinaciones 10 ppm B_2O_3 para una única determinación en una mezcla de catorce ejemplares de diferentes granitos alemanes. En el segundo de los citados trabajos se incluye la valoración del contenido de una muestra granítica procedente de Oslo, que aparentemente confirma el contenido de los granitos germanos. Importante resultado de estos trabajos es el establecimiento de que los sedimentos arcillosos marinos están notablemente enriquecidos en boro.

Posteriormente Sahama (89) realiza determinaciones sobre el contenido de tres mezclas de granitos, arcaicos, Hetta y modernos, así como en algunas muestras individuales procedentes del escudo basal de Lapponia.

Landergren (48) determina el contenido de diecisiete muestras de granitos suecos y después, en un trabajo más reciente figuran unas pocas determinaciones en gneis, también suecos, para los que obtiene un valor de 10 ppm de B_2O_3 , mientras Lundegårdh (54) también en granitos suecos obtiene resultados más altos,

(150 ppm).

Finalmente para terminar este bosquejo de la situación actual de los trabajos que sobre boro en rocas, concretamente graníticas, se han realizado, queda citar primero, siguiendo el orden cronológico de su publicación, a Wasserstein (115), que ha llevado a cabo un detallado estudio de cuarenta muestras graníticas pertenecientes a las más representativas intrusiones graníticas de África del Sur y su contenido en boro.

En 1955 Okada (70) se ha ocupado de la determinación de elementos traza, entre ellos el boro, de rocas graníticas japonesas en relación con su distribución en provincias petrográficas. Asimismo otros dos japoneses, Ueda (111) ha realizado estudios espectrográficos sobre los elementos traza determinando el contenido en boro de 412 ejemplares, también de rocas graníticas, y en 1958, Sando (103) en un análisis semicuantitativo da los contenidos correspondientes a rocas graníticas del macizo de Abukuma.

Existirá sin duda alguna información aislada referente al boro en trabajos que sobre rocas graníticas se hayan realizado en el mundo, pero casi se puede afirmar sin temor a equivocación que los dos citados trabajos de Wasserstein y Okada, quizás con la posible excepción

de Fenoscandia (89-90) son los que con alcance regional tratan de la distribución del boro en dichas rocas.

En lo que se refiere a España hasta el momento no existe ningún trabajo de este tipo y ello ha sido la causa de realizar un primer intento sobre la distribución y geoquímica en rocas, especialmente graníticas, de este "hiperfusible" elemento que presenta un amplio campo en la investigación geoquímica y es, con el fluor, elemento clave de enorme importancia en Petrología (Wasserstein - 115).

Las zonas graníticas de donde proceden las muestras han sido estudiadas ampliamente por numerosos geólogos, citados en la bibliografía, desde diversos puntos de vistas, por lo que aquellos que tengan alguna relación con las muestras en las que ha sido determinado el boro o con las zonas de donde proceden aquellas, solamente han sido incluidos.

Todas las muestras, rocas pulverizadas objeto de análisis, son representativas, aunque no con la densidad deseada, en esta exploración inicial sobre la distribución del boro en rocas españolas de las más importantes zonas graníticas.

C A P I T U L O I

C a p í t u l o I

MÉTODOS ANALÍTICOS

Los métodos analíticos más corrientemente empleados por diversos autores en la determinación de boro aparecen esbozados en este primer capítulo así como en el apartado correspondiente a la descripción de la técnica espectrográfica se describen los aparatos utilizados y las diversas fases de aquélla.

1.- Procedimientos colorimétricos.

A continuación se pasa una rápida revista bibliográfica a los diversos métodos colorimétricos empleados para determinar boro, teniendo en cuenta que así como cuando se trata de concentraciones del mismo mayores de 100 γ la determinación está perfectamente lograda, no ocurre lo mismo cuando aquellas son inferiores a dicho valor (Burriel, Jiménez y Rodríguez de la Peña -10).

Asimismo hay que tener presente que la mayoría de aquellas técnicas se han aplicado a la determinación de dicho elemento principalmente en suelos, aguas, plantas y algunos materiales biológicos como sangre, orina, etc. y no en rocas concretamente rocas silicatadas como es el presente caso.

Trinder (110), y Ellis, Zook y Haudisch (26) emplean el método de la quinalizarina señalando que su sensibilidad es muy pequeña, no estando adecuado su empleo para efectuar medidas en fotocolorímetro. Owen (75) indica que este reactivo no sigue la ley de Beer y que en las curvas de calibrado se aprecian irregularidades, consecuencia de la influencia de la humedad sobre el reactivo que está disuelto en H_2SO_4 fumante.

Este procedimiento colorimétrico ha sido empleado, no obstante su limitado intervalo útil, para determinar boro en suelos y plantas por Scott y Webb (101), Berger y Truog (7), Smith, Schrenk y King (106), y Olson y De Turk (71); en minerales por Smith (107) y en aceros por Weinberg, Proctor y Milner (116) y Lenard y Dussart (53). Posteriormente ha sido usado convenientemente modificado para debilitar la influencia de la humedad sobre el reactivo por Mc Dougall y Biggs (56) y Ripley-Duggan (85). También Fernández-Cellini y Alvarez (27) han ensayado este método en muestras de minerales, algunos reac-

tivos y nitrato de uranilo comercial comprobando su limitada sensibilidad para determinaciones cuantitativas con espectrofotómetro, además de presentar otros inconvenientes además de la citada influencia de la humedad.

Desde 1902, han empleado la curcumina muchos autores, entre los que se citan los más recientes. Naf-tel (67), demuestra que es un método utilizable solamente en algunos casos, pero que en general no sirve para determinar cantidades de H_3BO_3 fuera del intervalo 0.1 - 0.01 mg. Winsor (117) emplea este reactivo para determinar boro en plantas y asegura que el intervalo bueno de la curva de trabajo es muy pequeño; Hegedus (37) utiliza este método modificado considerándolo bueno para determinar boro en materias minerales. Dible, Truog y Berger (21) afirman posteriormente que este método es más sensible que el método anterior para pequeñas cantidades de boro. Muraki e Hiro (66) utilizan este reactivo con etanol como disolvente del mismo e indican que el máximo de extinción para el boro tiene lugar empleando el reactivo a los 7-10 días de su preparación.

Empleando el carmín, según Hatcher y Wilcox (36) los cationes normalmente presentes en suelos no interfieren; no obstante Burriel, Jiménez y Rodríguez

de la Peña (10) han ensayado la acción de diversas cationes sobre el complejo carmín-boro observando que el aluminio tiene una manifiesta influencia, detalle muy importante que hay que tener en cuenta cuando es aplicado el método a rocas especialmente graníticas.

Ellis, Zook y Baudisch (26), consideran el método de la 1-1'diantrínida como bueno por seguir la ley de Beer y por la reproducibilidad de los resultados. Este procedimiento tiene el inconveniente de los iones interferentes que son bastantes además de que la reacción es muy lenta a temperatura ambiente. Otting (73-74) empleando este método señala las principales dificultades no en el reactivo sino en el proceso de destilación del boro como éster metil-bórico, la cual además de que es engorrosa y lenta es dificultada por la presencia de iones Ca^{+2} . Garfinkel y Pollard (30) la han probado incrementando su sensibilidad hasta 0.3 ppm de boro soluble en suelos.

Todos estos métodos colorimétricos presentan no sólo los inconvenientes que dependen del empleo de uno u otro reactivo, como se ha indicado anteriormente, sino además la gran desventaja del convencional procedimiento para la separación del boro por destilación (Kramer - 47).

Dicho procedimiento de separación lo han investigado a fondo autores como Rader, Jr. y Hill (84), Martin y Hayes (62) y posteriormente Kramer (47) estando todos de acuerdo en afirmar que por ese procedimiento se obtiene una volatilización incompleta del boro debida a las grandes cantidades de aluminio presentes, siendo frecuentemente necesaria una doble destilación también por la presencia de hierro y silicio. De todo lo anterior se desprende que el procedimiento es pesado consumiendo mucho tiempo y resulta frecuentemente erróneo.

Al tiempo empleado en la separación del boro hay que añadir el que es necesario para que la coloración de los diferentes complejos reactivo-boro alcance su máximo desarrollo, tiempo que oscila entre 45-60 minutos, si no es como por ejemplo cuando se emplea como reactivo la alizarin sulfonate sódico, que algunos autores (Fernández-Cellini y Alvarez-27) aconsejan efectuar las lecturas a las veinticuatro horas.

2.-Técnicas espectrográficas

Como se ha podido apreciar en el ligero bosquejo realizado de los procedimientos colorimétricos, aquéllos requieren una técnica operatoria lenta con el consiguiente empleo de mucho tiempo por lo que podrían

ser aconsejables en el caso de que las muestras en que se haya de determinar el boro sean poco numerosas.

Cuando como en el presente caso se trata de valorar dicho elemento, en concentraciones mínimas, en 298 muestras el tiempo empleado en la obtención de los datos experimentales sería enorme y esto ha decidido el empleo de la técnica espectrográfica que presenta la ventaja de una gran rapidez junto a una sensibilidad aceptable puesto que con ella se pueden realizar determinaciones del boro contenido en rocas con un límite de 0.001 % de B_2O_3 sin el menor riesgo de contaminación por el material de laboratorio, sobre todo el de vidrio que puede tener un contenido mayor que el de las muestras a analizar, y pérdida mecánica que pueden existir cuando se realiza una técnica operatoria larga, (De la Peña y Camuñas -20), aunque algunos autores como Smith, Schreak y King(106) y el Bulletin du Centre Physinucleaire de l'Université de Bruxelles lo consideren de menor precisión que los colorimétricos.

El método espectrográfico es el más aconsejable, en este caso de abundancia de muestras, no olvidando las limitaciones impuestas por la presencia de otros elementos que pueden exaltar o deprimir el ennegrecimiento de las líneas de boro, cosa que se puede subsanar homogeneizando las muestras con diluyentes (Burriel y Alva -

rez - 9).

Prescindiendo de todos aquellos autores que han trabajado en análisis de boro por vía espectral en diversos materiales pues su enumeración se haría interminable hay hacer constar que los primeros que han determinado este elemento en rocas graníticas por este procedimiento y en amplia escala son: Goldschmidt y Peters (34 - 35), Landergron (48 + 49), Sahara (89- 90), Nockolds y Mitchell (68), Wasserstein (115), Okada (70) y Ueda (117). Asimismo han determinado el boro en rocas de diversos tipos: Pierucci (80) en arcillas; Mitchell en calizas escocesas y más recientemente Rannels y Schleicher (88) y Ostrom (72) en calizas.

A- Preparación de muestras

De aquellas muestras que macroscópicamente presentaban una distribución homogénea de sus minerales constituyentes se han tomado aproximadamente, de fragmentos de alrededor de 1 kg, unos 100 gr; en otras donde a simple vista se podía percibir una desigual repartición, con presencia de fenocristales, la parte alicuota tomada ha sido de unos 250 gr.

Esas porciones previamente fragmentadas en menudos trozos sobre plancha de acero, provista de

un artificio para evitar posibles pérdidas de material por proyección al golpear, se han pulverizado en Abich y pasadas posteriormente por tamis de seda a 160 mallas/cm² (aproximadamente 60 μ).

Como el tamaño del polvo así como su perfecta homogeneización influyen considerablemente sobre la exactitud de los resultados de los análisis y por tanto en los de la técnica espectrográfica (Laroche -51)(De -lique -25) y debido a la distribución del boro en las muestras, frecuentemente en pequeníssima cantidad y en forma de más o menos pequeñas concentraciones de mineral propio, casi siempre turmalina en su variedad ferrífera, "chorlo", aunque no se deba descartar la posibilidad de su distribución como un constituyente que puede ir disperso en minerales fundamentales, especialmente en aquellos hidratados, se requiere una técnica de preparación de muestras. Esa preparación ha de ser tal que asegure una pulverización perfecta y una homogeneización completa.

Para comprobar la primera se ha realizado un control de la distribución granulométrica de frecuencia en el polvo que se había obtenido mediante el tratamiento normal de las muestras anteriormente descrito.

La granulometría se ha efectuado tomando un poco del polvo de dos muestras, escogidas al azar entre

las 298, y se montó en dos portaobjetos con aceite de canela y lavanda con un índice de refracción de 1,543.

Hecho eso se procede al control mediante el examen y recuento por cuidadosa inspección de numerosos campos microscópicos con un objetivo especial provisto de una escala en unidades micrométricas y con un tornillo micrométrico. A continuación se realiza la granulometría y calculado el diámetro medio, 40μ , se ha comprobado que la pulverización realizada no es suficiente.

En consecuencia para repetir la pulverización se ha tomado sucesivamente de cada una de las muestras a analizar una pequeña parte alícuota, 50 mg, y se han pulverizado y homogeneizado durante 20 'en mortero de ágata accionado mecánicamente. Después de pulverizada cada muestra se procede a la limpieza y pulido del mortero con sílice.

Efectuada otra granulometría después de esta segunda pulverización se ha comprobado que las dimensiones máximas de la mayoría de los granos de polvo son tales que aseguran un error relativo de muestreo inferior al 1 % cuando se toman de 5 - 10 mg, que es la cantidad que carga cada electrodo.

Se ha calculado por métodos estadísticos (79) la desviación "standard" que es 25μ y el diámetro medio 23μ .

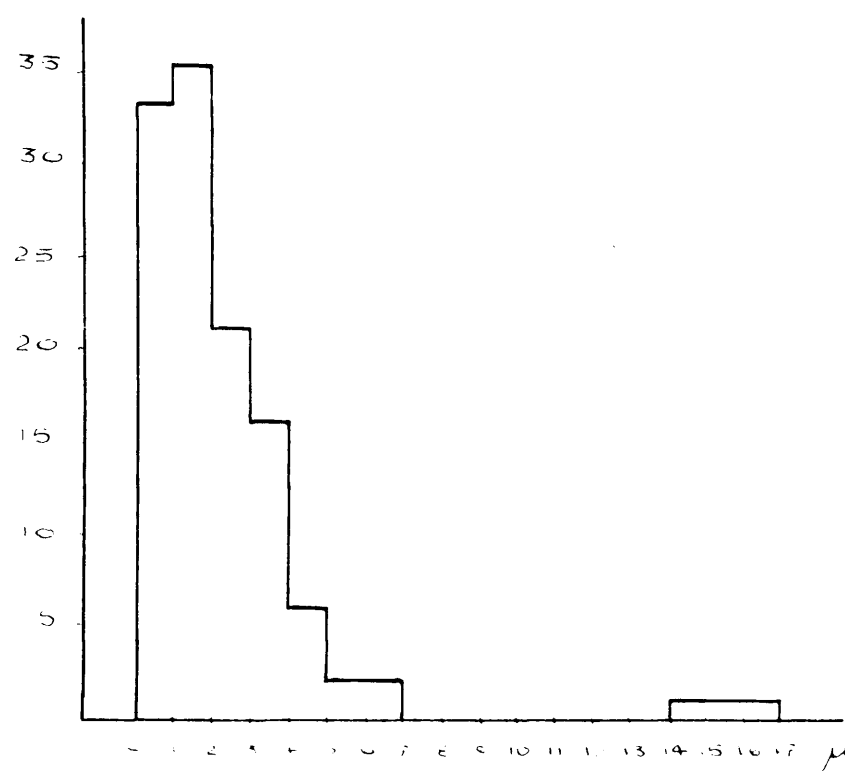


Fig. 1.- Histograma construido con los datos de la tabla de frecuencias (tabla I). En ordenadas número de casos y en abscisas tamaño en

Se ha construido el correspondiente histograma (fig 1) con los datos, en micras que figuran en la siguiente tabla.

TABLA I

<u>Intervalo</u>	<u>Frecuencia</u>
0 - 10 //	33
10 - 20 //////////////////////////////////////	35
20 - 30 //////////////////////////////////	21
30 - 40 //////////////////////////////////	16
40 - 50 //////////////	6
50 - 60 //	2
60 - 70 //	2
<hr/>	
140 - 150 /	1
150 - 160 /	1
160 - 170 /	1

Los granos con diámetros mayores correspondían a feldespatos uno y mayormente a cuarzo que son minerales practicamente exentos de boro como ha sido comprobado por algunos autores (Tonani +108) aunque Machatzki da boro en el cuarzo anastizta(60).

Para el análisis semicuantitativo, realizado en primer lugar con todas las muestras, no ha sido necesario efectuar ninguna operación previa más. Al realizar después una análisis cuantitativo en algunas muestras por ciertos motivos ha sido necesario mezclarlas a partes iguales con albita conteniendo 6 % de Sb_2O_4 , como patrón interno, homogeneizándolas a continuación durante 15 ' en el mortero de ágata mecánico.

B- Electrodo

Los electrodos empleados se han realizado en cobre por sus condiciones de barato, buen conductor y porque debido a sus proceso de obtención es de un elevado grado de pureza pudiendo considerarlo exento de boro; además su preparación es sencilla y dada su poca fragilidad no son fáciles las roturas con la consiguiente pérdida de tiempo y dinero (Barriel y Alvarez - 9).

El ánodo tiene un diámetro de 10 mm, con punta cónica de 90° el ángulo de apertura. El cátodo es de 3 mm de diámetro con una cavidad cónica de 2 mm de profundidad, en su parte superior y provisto de una muesca en la base para su fijación en el portaelectrodo.

En la parte superior queda en ánodo que va

montado en un portaelectrodo, también en cobre, que asegura la exacta posición del mismo con relación a la prolongación del eje óptico del espectrógrafo y al cátodo.

Es de una particular importancia poder fijar con precisión la distancia y posición relativa de los electrodos, así como mantener constante las mismas en el curso del análisis y la rapidez en la colocación de los mismos, sobre todo del cátodo dado su pequeño tamaño y elevada temperatura después de ser utilizado. Para conseguirlo el Prof. Tonani ha ideado un soporte para el cátodo en forma de pinza refrigerada por una corriente continua de agua; mediante una ligera presión en la misma se suelta el electrodo de la muesca en que estaba sujeto para regular su posición respecto a la rendija, y cae por un plano inclinado sin tenerlo que tocar evitando las consiguientes quemaduras.

La distancia, que se mantiene constante gracias a los portaelectrodos, es de 4 mm de separación entre ambos.

Roux y Hussen (87) proponen electrodos también en cobre, pero colocados el cátodo horizontal y el ánodo vertical, siendo el primero cilíndrico y el ánodo una lámina. Es una posición rara y difícil para que no se caiga la muestra.

C-Aparatos

Los diferentes aparatos utilizados a lo largo de las diferentes fases de la técnica espectrográfica se detallan en el presente apartado.

- espectrógrafo

Este aparato es un Qu 24 Zeiss, con una dispersión media para 3000 \AA de $13.5 \text{ \AA} / \text{mm}$. La rendija utilizada es de 3μ .

Imagen del arco sobre la rendija $\times 1$; lente condensadora de cuarzo con diámetro de 10 mm colocada a una distancia de 21 : 10.5. Lente frontal 220 mm; cámara del espectrógrafo 1 : 10.

- generador

Generador Universal "OPTICA" de arco en corriente alterna; tensión 250 V. Intensidad 11 A.

- fotómetro

Las medidas fotométricas se han llevado a cabo con el fotómetro "OPTICA". Milano, provisto de un doble proyector de espectros.

La imagen fotométrica de la rendija de 3μ resulta aproximadamente de 10μ debido a la gran inclinación en que está colocada la placa (Tonani -108).

La rendija fija del proyector ha sido susti -

tuida en este aparato por una rendija graduable de monocromador.

- osciloscopio

Este aparato, que va conectado con el fotómetro "OPTICA", va provisto de un estabilizador de corriente y de un dispositivo que permite la lectura directa en densidades. (Tonani y Visibelli - 1909). Lleva fototubos electrónicos RCA 931 A.

La combinación de osciloscopio y fototubos electrónicos permite alcanzar una sensibilidad hasta ahora imposible (23 - 24), permitiendo estudiar y medir intensidades luminosas débiles como por ejemplo cuando se trata de medir una línea aislada en un espectro. (23)

Además este método osciloscópico goza de una gran estabilidad y de una gran reproducibilidad, así como que en él se ha conseguido eliminar la fatiga (baja de sensibilidad) (13) que se produce en casi todos los fototubos, como se ha comprobado después de fotometradas muchas líneas calibrando el osciloscopio mediante filtro de densidades.

El error instrumental es aproximadamente 0.01 unidad de densidad.

D- Material fotográfico

Se ha empleado material fotográfico de alto contraste con placas Gevaert Process extra Orto 9×12. Para el almacenamiento de las mismas no se requieren condiciones especiales salvo las usuales cuando se trata de material fotográfico.

Para el revelado se han mantenido en el revelador D. 19., con una temperatura de 18°, durante 10 minutos en continua agitación. La solución del revelador que se emplea siempre es recién preparada.

Fórmula D.19

Agua a 50° aprox.	500	cc.
Metol	2	gr.
Sulfito sódico crist.	180	gr.
Hidroquinona	8	gr.
Carbonato sódico monohidrato	52.5	gr.
Bromuro potásico	5	gr.
Completar con agua fría hasta 1000 cc. soln.		

Antes de ser fijadas las placas son mantenidas en agua debilmente acética durante un minuto.

Para la fijación de las mismas se sumergen durante 15 minutos en la solución F.5.

Fórmula F.5

Agua a 50° aprox.	600	cc.
Tiosulfato sódico crist.	140	gr.
Acido acético conc.	13	cc.
Acido bórico crist.	7.5	gr.
Alumbre potásico	15	gr.
Añadir agua fría hasta 1000 cc.		

Para el lavado se mantienen en agua corriente durante 20 minutos y finalmente se enjuagan con agua destilada.

Se secan las placas a temperatura ambiente bajo cubierta de plástico.

E- Procedimiento de análisis

El análisis se ha realizado en la zona del ultravioleta empleando como líneas analíticas las B 2497.73 Å y B 2496.78 Å ; las Sb 2598.06 y Sb 2478.31 Å

Siguiendo a Landergren (48-49) y Pieruccini(80) se ha empleado como patrón interno el antimonio en el análisis cuantitativo de las muestras que se repitió su análisis.

El procedimiento de análisis con patrón in -

terno puede ser empleado en dos versiones:

- con patronas tipo en cada placa
- sin patronas tipo en cada placa

En el presente trabajo se ha empleado en la primera versión por considerarlo más conveniente, teniendo en cuenta las posibles diferencias entre las placas por diversos motivos tanto de fabricación como por ejemplo de revelado.

Para el análisis semicuantitativo se utiliza como elemento de referencia el fondo espectral, tomado precisamente y con exactitud, mediante la fotometría osciloscópica, entre las dos líneas del boro, siempre en el punto de mínima intensidad lo que equivale a una zona en la que no existen líneas de otros elementos.

Se ha empleado el arco en corriente alterna, a diferencia de Landergren (48) que utiliza corriente continua, y con electrodos de cobre.

El tiempo de exposición para la obtención de los espectrogramas ha sido fijada de tal forma que una determinada línea del espectro alcanza una cierta densidad $D (\pm 1)$. Para mantener constante tal tiempo, exactamente 15 segundos se ha hecho uso de un dispositivo automático.

Los espectrogramas se han obtenido por dupli

cado lo mismo para las muestras que para los diferentes términos de las escalas.

F- Fotometría

- galvanométrica

Parte de las placas impresionadas se han fotometrado, por encontrarse el osciloscopio en período de prueba en un principio, midiendo la desviación galvanométrica producida por las líneas del boro y el fondo espectral, previa corrección del fondo de la placa, debido a que dichas desviaciones se consideran proporcionales a las intensidades de líneas y fondo. Para evitar el posible error de apreciación de la intensidad del citado fondo se ha tomado la media aritmética de cuatro lecturas de las desviaciones correspondientes al mismo hechas a derecha e izquierda de la B 2497.73.

Al efectuar las medidas galvanométricas se pudo comprobar que cuando las líneas de boro eran muy débiles como consecuencia del bajo contenido en dicho elemento resultaba imposible fotometrar por la dificultad de encontrar dichas líneas que quedaban enmascaradas por el fondo espectral.

- osciloscópica

Montado el osciloscopio y funcionando normalmente se repitió la fotometría de aquellas placas que habían sido fotometradas y osciloscópicamente se fotometraron las restantes placas.

Con el dispositivo de que va provisto el osciloscopio se efectúan lecturas rapidísimas en densidades y sobre todo con un error mínimo al poder tomar el fondo medio, por apreciar con exactitud la estructura del fondo espectral, y las líneas de boro por muy débiles que estas sean precisando la lectura fotométrica justamente en el punto en que las líneas presentan su máxima intensidad.

Esta fotometría osciloscópica es conveniente por sus condiciones de rapidez y exactitud en un análisis espectrográfico cuantitativo, pero se hace imprescindible en el semicuantitativo al tomar como elemento de referencia el fondo espectral

- interpretación de lecturas fotométricas

Obtenidos una serie de valores como resultado de la fotometría se procede a la construcción de las curvas de calibrado. Para ello en abscisas se llevan, sobre escala logarítmica, los contenidos en ppm B_2O_3 de

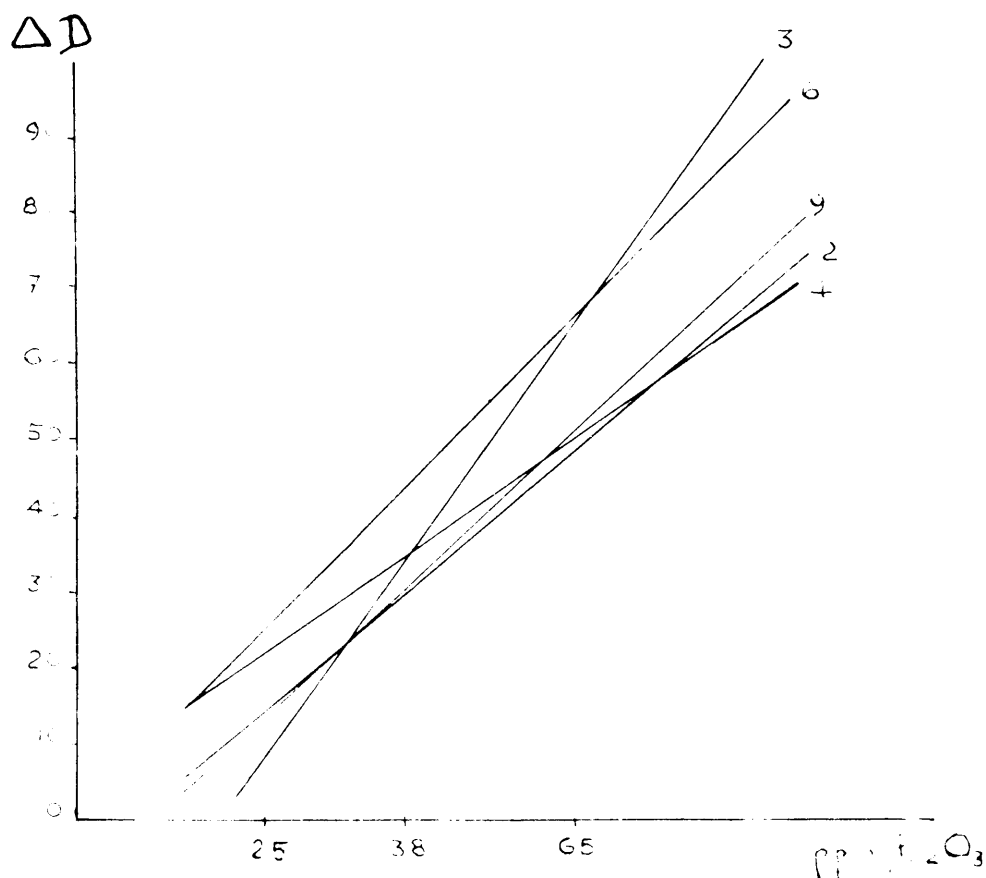
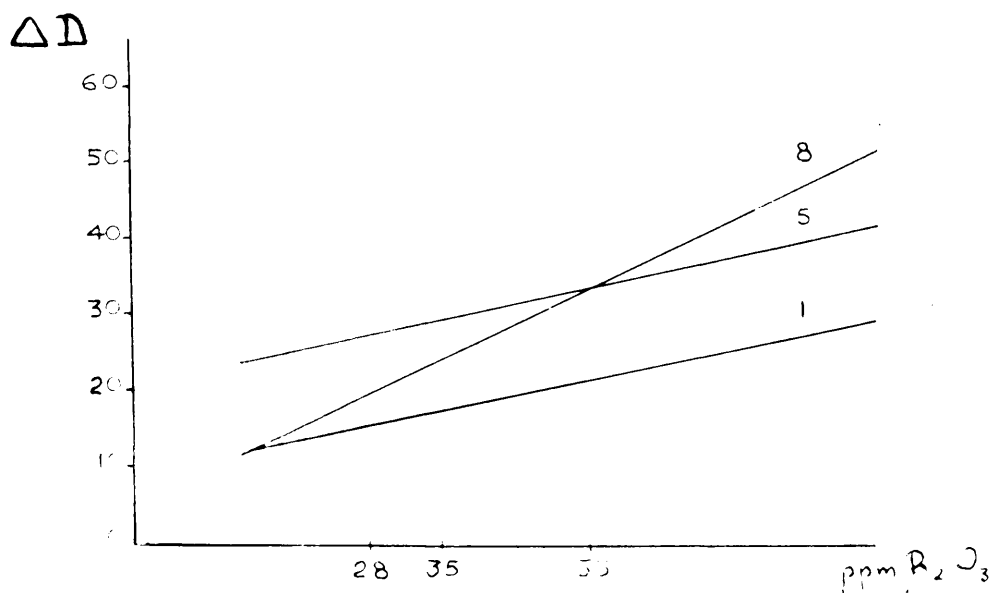


Fig. 2.- Análisis espectrográfico semicuantitativo. Curvas de calibrado correspondientes a las placas conteniendo patrones de las escalas A (arriba) y B (abajo).

los patrones y en ordenadas se lleva en ΔD .

Ese último valor en el análisis semicuantitativo es

$$\Delta D = (D_B - D_F) \quad (1)$$

y en el cuantitativo

$$\Delta D = (D_B - D_{Sb}) \quad (2)$$

valor que será positivo en el caso $B > Sb$ o negativo si $B < Sb$.

La interpretación de los datos fotométricos correspondientes a las muestras se ha hecho completamente por vía gráfica. Calculado el ΔD de las mismas se lleva sobre el eje de ordenadas de la curva de calibrado de la placa correspondiente a esas muestras; como ese valor viene en densidades se lleva sobre escala normal siendo (1) o (2) según el análisis espectrográfico realizado. (Fig. 2.3.4)

No se ha recurrido a la curva de ennegrecimiento de cada placa como intermedia en las medidas según propone Landergren(45) por los siguientes motivos (Tomani -102)

-la pendiente de las curvas de calibrado obtenida a partir de los patrones se mantiene bastante constante en todas las placas que se han impresionado. No siendo dicha pendiente extra-

ña, es decir muy pronunciada, en ningún caso ha habido necesidad de recurrir a la transformación de Seidel, descrita por Kayser (45) para corregirla.

-se ha comprobado que en el caso del bore la citada pendiente de las curvas coincide bastante con el contraste (γ) del material fotográfico empleado en la obtención de los espectrogramas. En las placas Gevaert el contraste es 0.5 para la longitud de onda empleada (alrededor de 2500 \AA).

-las interpolaciones, en cuanto ha sido posible, se han efectuado en la proximidad de los puntos fijos.



C A P I T U L O I I

C a p i t u l o I I

=====

PARTI EXPERIMENTAL

1.- Análisis semicuantitativo.

Siendo las muestras muy numerosas y al disponer de poco tiempo para realizar la espectrografía en el Istituto de Mineralogia, Petrografia e Geochimica della Università di Firenze, parte del cual se había agotado en la preparación de aquéllas, se ha pretendido mediante un análisis espectrográfico previo agrupar las muestras en dos poblaciones, estadísticamente hablando, con contenidos bajo y alto respectivamente.

En este análisis se ha empleado, como queda indicado anteriormente, el fondo como elemento de referencia por considerarlo preferible para aquellas rocas pobres en boro. (Tonani - comunicación personal)

A continuación se describen los diferentes pasos del análisis como preparación de patrones, obtención de espectrogramas, medición fotométrica y discusión de los resultados.

A- Preparación de patrones y comparación

Con objeto de reproducir la naturaleza física y química de las muestras que se van a analizar ha sido escogido granito natural como matriz de los términos de escalas.

Para seleccionarlo se han tomado cinco muestras de granitos y se han preparado como las muestras destinadas al análisis cuantitativo, es decir mezclando, 1 : 1 , 50 mg. de los mismos con otros tantos mg. de albita que contenía 6% de Sb_2O_4 y homogeneizando después la mezcla durante 10 minutos en mortero de ágata mecánico.

De cada uno de los granitos así preparados se han obtenido espectrogramas por cuadruplicado en una misma placa. Posteriormente se ha determinado por simple comparación visual en el proyector de espectros cuales daban unos ennegrecimientos de las líneas de boro diferentes con relación a una del antimonio ($\text{Sb } 2478.31 \text{ \AA}$), que se presumía comprendieran los producidos por las reg

tantes muestras.

Una serie de partes alicuotas de dos muestras así escogidas se han mezclado con abbita que contiene una cantidad creciente en progresión geométrica de anhídrido bórico.

Varios espectrogramas obtenidos con estas mezclas han permitido determinar siguiendo el procedimiento de Gillis y Beckout (31), por comparación entre las varias adiciones, el contenido en B_2O_3 de los dos granitos. Dicho contenido es de 25 y 65 ppm B_2O_3 , correspondiendo respectivamente a los ejemplares G 24 II y G 28 de la colección del Istituto de Mineralogia, Petrografia e Geochimica della Università de Firenze.

Los patrones de una escala a la que se denomina A se han preparado de la siguiente forma.

Como 1 γ de boro es igual a 5.7 γ de H_3BO_3 se pesan 57 mg. de H_3BO_3 cristalizado y se llevan a un matraz de 1000 cc. obteniendo así una solución que contiene H_3BO_3 57 γ /cc. = 10 γ B/cc.

En tres cápsulas (1-2-3) pequeñas de cuarzo se pesan 100 mg. de G 24 II.

A continuación sobre el granito de la cápsula 1 se vertió, mediante pipeta capilar de 0.1 cc. graduada en μ l provista de émbolo, 0.1 cc. de solución, lo que equivale a añadir al granito 1 γ de boro. Por el mis-

no procedimiento se añadieron a los granitos de las cápsulas 2 y 3 0.03 cc. y 0.01 cc. correspondientes a 0.3 y 0.1 γ B respectivamente.

La adición de la solución a los granitos de las cápsulas 1 y 2 se realizó en varias veces previa desecación por epirradiator.

Después de estar perfectamente secos los contenidos de las cápsulas, cosa que se consigue a los 20' pues el epirradiator está colocado a bastante distancia de las cápsulas, el contenido se homogeneizó durante 15' en mortero de ágata mecánico.

Así pues con la adición al G 24 II de 10 - 3 - 1 $\times 10^{-6}$ B se obtienen los términos de la escala

A

$$55 - 35 - 28 \text{ ppm } B_2O_3$$

Para evitar en los patrones el error que puede llevar consigo la adición en volumen de cantidades tan pequeñas, es por lo que ha sido preparada otra escala, B, en la que por pesada se obtengan los diferentes términos de la misma.

Con ese fin se mezclan G 24 II (a) y G 28 (b) en la forma:

$$a/b = 1/0 - 2/1 - 0/1$$

Esos patrones cubren un intervalo semejante

a los de la escala A puesto que equivalen a

25 - 38 - 65 ppm B_2O_3 Escala B

Con los anteriores patrones correspondientes a las escalas A y B y también con muestras se han obtenido ocho placas para la comparación de patrones y se ha podido comprobar que los de la primera escala presentaban en algunas placas una desviación extraña, sobre todo el término 35 ppm B_2O_3 .

También en aquellas placas se pudo comprobar que van mucho mejor los patrones preparados gravimétricamente a base de granitos y que el intervalo que cubren es pequeño por lo que se ha preparado otra escala C con los siguientes términos:

25 ppm - 122.5 ppm - 350 ppm B_2O_3
G 24 II - G 54 - G 55

El término G 54 se ha obtenido enriqueciendo el granito G 24 II con albíta que contiene 0.1 % B_2O_3 (en forma de turmalina) y 6% de Sb_2O_4 por simple pesada.

De la misma manera se ha preparado el término G 55.

	<u>Patrón</u>	<u>ppm</u>
1(G 24 II) + 0(Ab 1% B_2O_3 6% Sb_2O_4) - G 24 II		25
9(G 24 II) + 1(Ab 1% B_2O_3 6% Sb_2O_4) - G 54		122.5
2(G 24 II) + 1(Ab 1% B_2O_3 6% Sb_2O_4) - G 55		350

B- Obtención de espectrogramas

Los electrodos han sido cargados en el momento preciso procurando que la cavidad de los mismos quedase llena y que la superficie libre fuese lisa quedando a ras del electrodo para cual se colocaban el polvo de las muestras en una plancha de plástico y con el mismo electrodo se tomaba y prensaba el polvo.

Los espectrogramas se han obtenido por duplicado, con algunas excepciones, tanto para los términos de escala como para las muestras.

El tiempo de exposición es de 15 segundos mediante control automático.

En cada placa se han registrado como máximo 38 espectrogramas, entre patrones y muestras puesto que en cada placa van los correspondientes términos de escala para obtener la curva de calibrado. Cada espectrograma es de 2 mm. quedando separados entre sí por 1 mm.; quedan dispuestos en dos columnas. La primera columna se ha impresionado en media placa estando la otra mitad cubierta, girando la placa para la obtención de la segunda columna de espectrogramas.

En las placas se han incluido algunas veces espectrogramas de albíta con 3 - 10 - 30 ppm B_2O_3 solamente para el calibrado de las mismas.

C- Medición fotométrica

Como queda dicho en el correspondiente apartado las lecturas fotométricas que se han empleado han sido las osciloscópicas por reunir las condiciones de exactitud y rapidez no logradas con las medidas galvanométricas.

Los resultados de las medidas osciloscópicas figuran a continuación en las siguientes tablas distribuidas por placas de la presente forma:

En la primera columna figura el número de muestra así como los patrones que constituyen la escala incluida en cada placa; a continuación en las segunda y tercera columnas vienen las lecturas, en densidades, de fondo y línea de boro (2497.73 \AA), correspondientes al espectrograma I. En las columnas cuarta y quinta aparecen las lecturas de fondo y línea de boro del espectrograma II.

En algunos casos aparecen en las tablas las abreviaturas:

n.f.d.- no fotometrable por línea débil.

n.f.i.- no fotometrable por línea intensa.

n.f.n.- no fotometrable por ennegrecimiento del espectrograma.

T A B L A II

<u>Placa n° 10</u> <u>Muestra n°</u>	<u>Espectrograma I</u>		<u>Espectrograma II</u>	
	<u>Fondo</u>	<u>Línea</u>	<u>Fondo</u>	<u>Línea</u>
94	63	72	67	75
95	56	66	75	83
96	48	57	57	62
97	36	43	46	52
98	106	108	50	54
99	47	50	62	69
100	35	38	n. f. d.	
101	n. f. d.		n. f. d.	
102	57	62	31	35
103	30	71	36	72
104	30	44	16	30
25 ppm	20	51		
38 ppm	53	103		
65 ppm	32	96		

T A B L A I I I

Placa nº 11 Muestra nº	Espectrograma I		Espectrograma II	
	Fondo	Línea	Fondo	Línea
105	42	50	17	28
106	32	43	40	52
107	36	52	27	52
108	49	51	39	50
109	11	84	10	96
110	26	33	25	36
111	22	29	38	49
112	3	10	26	45
113	28	53	47	72
114	33	43	40	48
115	60	67	40	46
116	30	39	28	33
117	29	37	33	45
118	19	34	16	32
119	20	31	32	48
120	38	49	56	67
121	50	62	50	60
25 ppm	17	51	25	54
122.5 ppm	21	88	31	93

T A B L A IV

Placa n° 12 Muestra n°	Espectrograma I		Espectrograma II	
	Fondo	Línea	Fondo	Línea
122	27	34	31	40
123	23	35	34	45
124	51	59	45	47
125	32	46	39	41
126	34	41	41	49
127	33	39	45	56
128	14	24	35	45
129	36	41	53	60
130	22	38	8	30
131	41	51	31	49
132	55	64	64	73
133	36	45	13	26
134	10	20	8	18
135	33	48	30	43
136	20	31	29	35
137	52	67	52	65
138	31	43	14	26
25 ppm	10	28	12	26
122.5ppm	30	93	33	102

T A B L A V

<u>Placa nº 13</u> <u>Muestra nº</u>	<u>Espectrograma I</u>		<u>Espectrograma II</u>	
	<u>Fondo</u>	<u>Línea</u>	<u>Fondo</u>	<u>Línea</u>
139	47	59	41	53
140	47	56	46	64
141	30	43	58	72
142	28	39	45	55
143	49	63	55	67
144	47	62	40	58
145	47	63	32	43
146	49	63	63	75
147	52	68	43	60
148	70	80	42	52
149	31	47	36	52
150	50	58	50	62
151	68	79	55	65
152	54	73	36	51
153	43	54	38	52
154	36	70	56	89
155	23	63	17	55
25 ppm	22	42	15	37
122.5ppm	35	110	45	113

T A B L A VI

Placa nº 14 Muestra nº	Espectrograma I		Espectrograma II	
	Fondo	Línea	Fondo	Línea
156	59	81	35	62
157	27	42		
158	42	61	45	64
159	64	75	64	77
160	54	72	49	66
161	34	104	44	121
162	41	84	46	86
163	34	47	29	40
164	47	97	49	100
165	n.f.i.		n.f.i.	
166	48	109	47	102
167	19	89	14	87
168	n.f.i.		n.f.i.	
169	35	42	32	38
170	55	92	47	91
171	55	90	37	69
172	47	69	38	67
25 ppm	n.f.n.		33	62
122.5ppm	30	103	33	86

T A B L A VII

Placa nº 15 Muestra nº	Espectrograma I		Espectrograma II	
	Fondo	Línea	Fondo	Línea
157			70	95
173	89	172	74	161
174	46	77	45	82
175	36	50	46	65
176	49	59	27	38
177	36	54	62	78
178	47	62	47	71
179	n.f.n.		n.f.n.	
180	51	63	46	54
181	43	85	50	93
182	15	77	14	68
183	54	83	22	58
184	24	45	56	74
185	64	117	49	109
186	35	59	39	60
187	58	82	73	92
188	25	34	26	31
189	42	50		
25 ppm	19	53	22	60
122.5 ppm	24	92	25	110

T A B L A VIII

Placa nº 16 Muestra nº	Espectrograma I		Espectrograma II	
	Fondo	Línea	Fondo	Línea
189			52	60
190	63	73	62	70
191	37	40	32	37
192	42	69	49	65
193	55	66	48	57
194	65	81	59	77
195	51	61	57	67
196	31	40	60	68
197	58	65	77	85
198	38	46	43	54
199	47	56	87	95
200	55	61	55	63
201	56	63	53	60
202	56	66	57	70
203	22	46	32	46
204	36	53	32	50
205	35	60	56	77
206	n.f.i.			
25 ppm	51	66	22	37
122.5 ppm	32	95	42	106

T A B L A I X

<u>Placa nº 16</u> <u>Muestra nº</u>	<u>Espectrograma I</u> <u>Fondo Línea</u>		<u>Espectrograma II</u> <u>Fondo Línea</u>	
206			n.f.i.	
207	n.f.i.		n.f.i.	
208	n.f.n.		n.f.n.	
209	49	57	67	74
210	56	62	65	72
211	40	43	15	23
212	34	45	20	30
213	35	48	22	32
214	16	25	33	43
215	12	23	13	28
216	32	50	36	48
217	46	55	35	43
218	43	52	30	46
219	37	56	45	63
220	50	65	50	65
221	46	57	43	53
222	43	59	36	56
223	45	59		
25 ppm	18	29	27	49
122.5ppm	33	95	10	37

T A B L A X

Placa nº 18 Muestra nº	Espectrograma I		Espectrograma II	
	Fondo	Línea	Fondo	Línea
223			17	38
224	35	55	46	60
225	18	26	19	29
226	16	29	54	64
227	10	27	40	57
228	42	54	38	52
229	14	22	6	17
230	11	33	32	53
231	56	68	26	35
232	44	57	20	34
233	7	15	27	38
234	24	51	19	58
235	60	82	64	87
236	48	77	71	102
237	35	85	67	109
238	43	85	24	52
239	54	68		
25 ppm	20	40	35	70
122.5 ppm	13	73	36	135
350 ppm	31	126	24	116

T A B L A X I

Placa nº 19 Muestra nº	Espectrograma I		Espectrograma II	
	Fondo	Línea	Fondo	Línea
239			35	50
240	16	35	16	33
241	28	37	30	44
242	41	50	43	63
243	10	44	46	75
244	69	83	48	61
245	38	82	57	114
246	n.f.n.		n.f.n.	
247	66	79	40	67
248	52	78	47	75
249	45	54	44	49
250	52	71	27	39
251	34	58	52	72
252	29	80	17	69
253	29	121	28	129
254	n.f.i.		n.f.i.	
255	66	82		
25 ppm	20	54	28	64
122.5 ppm	13	81	19	98
350 ppm	26	127	20	104

T A B L A XII

Placa nº20 Muestra nº	Espectrograma I		Espectrograma II	
	Fondo	Línea	Fondo	Línea
255			40	64
256	55	76	60	78
257	48	77	36	64
258	n.f.i.		n.f.i.	
259	n.f.i.		n.f.i.	
260	n.f.n.		n.f.n.	
261	71	80	38	49
262	16	27	26	46
263	n.f.i.		n.f.i.	
264	86	146	38	109
265	n.f.i.		n.f.i.	
266	n.f.i.		n.f.i.	
267	52	69	24	50
268	31	47	22	40
269	16	31	23	44
270	31	51	38	64
271	89	104		
25 ppm	37	65	20	36
122.5ppm	30	102	17	90
350 ppm	31	145	16	118

T A B L A X I I I

Placa nº21 Muestra nº	Espectrograma I		Espectrograma II	
	Fondo	Línea	Fondo	Línea
271			50	79
272	62	86	30	46
273	n.f.i.		n.f.i.	
274	63	119	55	117
275	79	103	40	76
276	40	69	115	130
277	n.f.n.		6	44
278	6	29	35	63
279	65	148	33	138
280	46	65	49	73
281	38	69	20	40
282	45	84	32	71
283	n.f.i.		n.f.i.	
284	n.f.i.		n.f.i.	
285	20	46	34	59
286	n.f.d.		n.f.d.	
287	12	24	n.f.n.	
25 ppm	23	51	22	44
122.5 ppm	30	108	31	77
350 ppm	20	137	9	108

T A B L A XIV

<u>Placa nº 22</u> <u>Muestra nº</u>	<u>Espectrograma I</u>		<u>Espectrograma II</u>	
	<u>Fondo</u>	<u>Línea</u>	<u>Fondo</u>	<u>Línea</u>
288	22	43	13	29
289	18	44	19	48
290	n.f.n.		14	27
291	34	49	42	52
292	17	33	4	23
293	41	57	54	69
294	28	55	29	57
295	43	60	39	56
296	25	42	33	51
297	49	66	31	47
298	38	68	51	87
25 ppm	13	38	13	44
122.5 ppm	20	99	19	69
350 ppm	27	150	12	131

T A B L A XV

<u>Placa nº 1</u> <u>Muestra nº</u>	<u>Espectrograma I</u>		<u>Espectrograma II</u>	
	<u>Fondo</u>	<u>Línea</u>	<u>Fondo</u>	<u>Línea</u>
28 ppm	60	78		
35 ppm	116	135		
55 ppm	77	98		
3	82	103	20	45

T A B L A XVI

Placa nº23 Muestra nº	Espectrograma I		Espectrograma II	
	Fondo	Línea	Fondo	Línea
1	102	110	85	89
2	48	65	43	59
4	n.f.n.		n.f.n.	
5	n.f.n.		n.f.n.	
6	n.f.n.		n.f.n.	
7	n.f.n.		n.f.n.	
8	n.f.n.		n.f.n.	
9	n.f.n.		n.f.n.	
10	35	60	75	95
11	n.f.n.		40	99
12	17	38	54	85
13	91	94	68	71
14	40	59	22	39
15	52	65	30	37
19	66	73	n.n.f.	
25 ppm	20	28	21	27
122.5ppm	40	96	40	106
350 ppm	31	124	24	119

T A B L A X V I I

Placa nº 3 Muestra nº	Espectrograma I		Espectrograma II	
	Fondo	Línea	Fondo	Línea
16	46	54	81	92
17	57	64	57	63
18	53	54	n.f..d.	
20	120	125	124	132
21	90	96	129	136
22	32	35	42	50
24	n.f..d.		45	47
25 ppm	60	73		
38 ppm	67	97		
65 ppm	39	110		
<hr/>				
Placa nº 4				
25	68	72	69	74
26	82	93	83	93
27	30	38	23	29
29	73	86	5	12
31	109	117	27	36
32	128	137	102	111
33	46	50	92	98
35	46	67	56	72
36	72	86	95	105
37	85	99	68	81
38	66	77	39	61
25 ppm	71	88		
38 ppm	64	104		
65 ppm	72	118		

T A B L A XVIII

Placa nº24 Muestra nº	Espectrograma I		Espectrograma II	
	Fondo	Línea	Fondo	Línea
28	55	63	56	66
30	56	63	40	53
34	49	65	45	69
39	n.f.n.		n.f.n.	
41	49	74	67	92
45	49	53	37	54
47	60	78	50	68
48	37	60	45	68
49	68	103	57	106
50	n.f.i.		n.f.i.	
52	58	78	64	86
56	38	68	20	70
62	20	40	20	56
64	85	110	81	104
65	n.f.i.		n.f.i.	
66	9	52	11	71
25 ppm	14	21		
122.5ppm	16	72	21	95
350 ppm	22	123	60	145

T A B L A X I X

Placa nº25 Muestra nº	Espectrograma I		Espectrograma II	
	Fondo	Línea	Fondo	Línea
67	98	108	68	80
68	37	69	32	42
70	48	80	35	71
71	26	106	34	117
73	36	51	50	69
74	n.f.n.		23	48
79	21	46	43	68
82	56	74	26	37
83	3	25	18	73
84	8	45	12	54
89	24	45	34	54
92	n.f.n.		n.f.n.	
9	30	40	20	35
7	55	74	49	70
6	53	63	43	54
5	60	78	61	81
4	60	68	n.f.n.	
25 ppm	18	40	31	52
122.5 ppm	47	108	31	99
350 ppm	30	126	34	143

T A B L A XX

Placa nº 9 Muestra nº	Espectrograma I		Espectrograma II	
	Fondo	Línea	Fondo	Línea
93	82	92	47	59
91	35	42	n.f.n.	
90	50	61	26	35
88	60	74	61	71
87	75	82	65	73
86	33	40	89	98
85	89	95	56	64
81	53	59	58	62
80	36	47	59	67
78	52	68	39	48
77	37	39	41	44
25 ppm	8	19		
38 ppm	32	64		
65 ppm	34	83		

T A B L A XXI

Placa nº 2 Muestra nº	Espectrograma I		Espectrograma II	
	Fondo	Línea	Fondo	Línea
25 ppm	110	190		
38 ppm	500	795		
65 ppm	210	825		
8	149	196	129	186

T A B L A XXII

<u>Placa nº 5</u> <u>Muestra nº</u>	<u>Espectrograma I</u>		<u>Espectrograma II</u>	
	<u>Fondo</u>	<u>Línea</u>	<u>Fondo</u>	<u>Línea</u>
38	66	77		
40	67	76	63	78
42	87	99	31	36
43	53	66	67	80
44	103	106	98	102
46	62	89	81	97
51	53	75	94	110
28 ppm	92	116		
35 ppm	55	88		
55 ppm	32	63		
<hr/>				
<u>Placa nº 8</u>				
69	12	26	49	60
72	37	47	57	73
75	23	29	n.f.n.	
76	15	21	25	27
28 ppm	23	44		
35 ppm	99	122		
55 ppm	16	50		

T A B L A XXIII

<u>Placa nº 6</u> <u>Muestra nº</u>	<u>Espectrograma I</u>		<u>Espectrograma II</u>	
	<u>Fondo</u>	<u>Línea</u>	<u>Fondo</u>	<u>Línea</u>
53	n.f.i.		n.f.i.	
54	51	172	50	151
55	46	185	32	158
57	53	57	80	90
58	75	87	28	37
59	41	46	77	87
60	33	43	36	47
61	47	57	54	69
63	53	57	80	87
25 ppm	39	56		
38	27	80		
65	45	104		

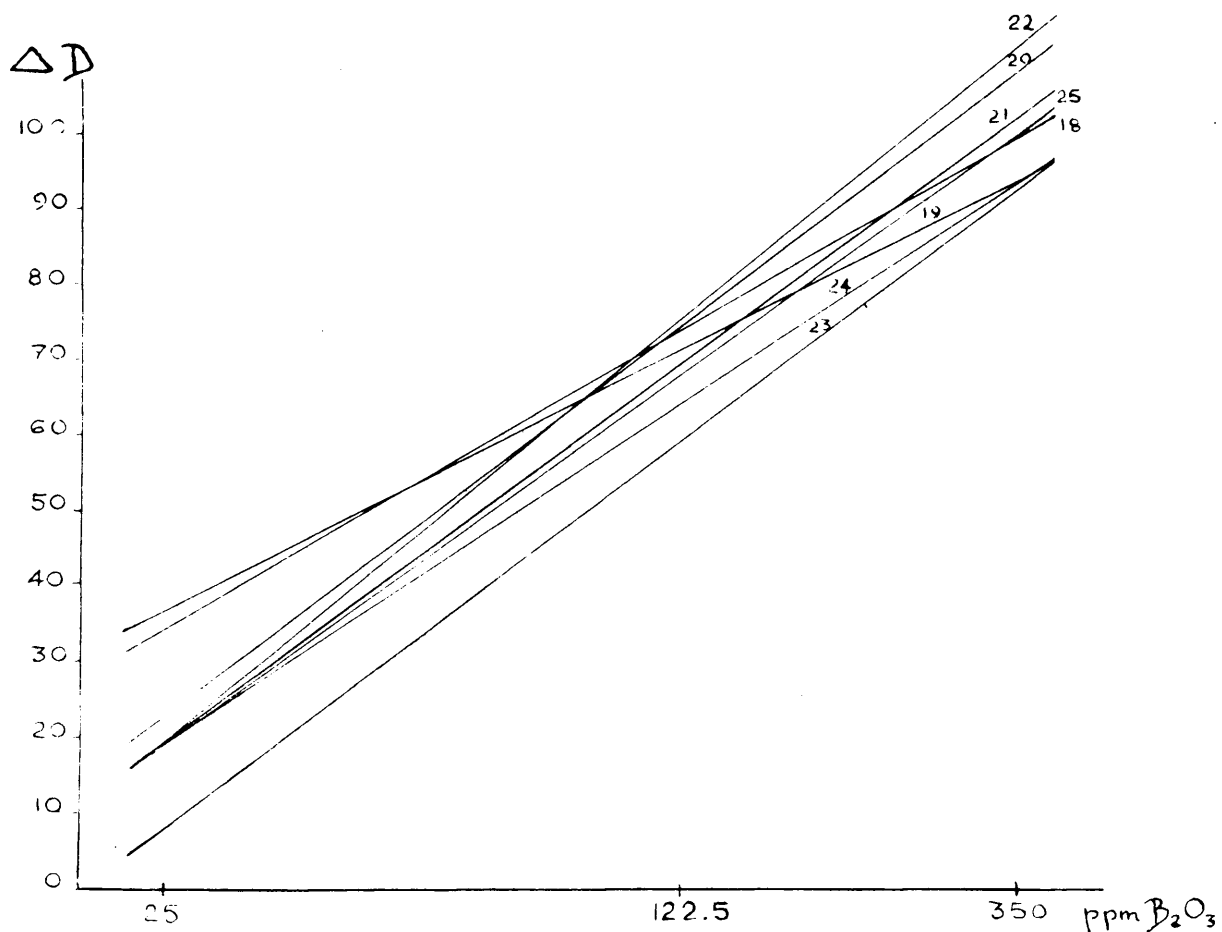
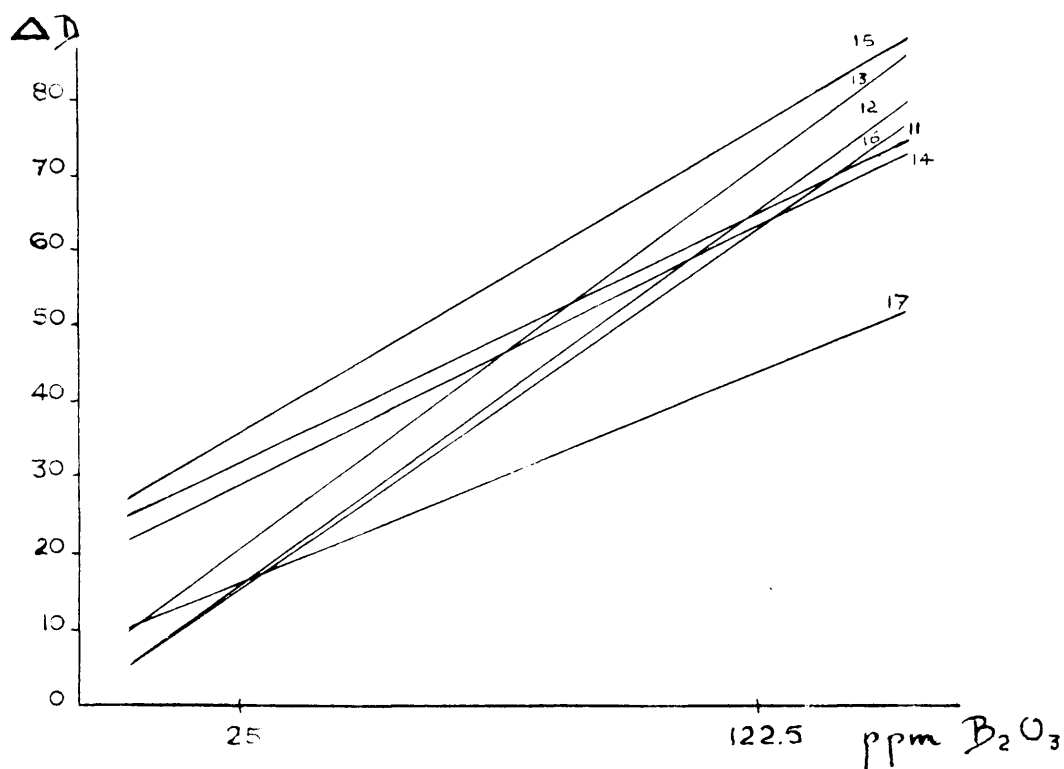


Fig. 3.- Curvas de calibrado para el boro del análisis semi-cuantitativo. Los números situados a la derecha indican las placas a que corresponden.

D4. Discusión de resultados semi-cuantitativos

Con los datos que figuran en las precedentes tablas se ha calculado el $\triangle D$ correspondiente a patrones y muestras; con el de los primeros han sido construidas las curvas de calibrado de cada una de las placas y posteriormente se ha llevado sobre aquellas el $\triangle D$ de las muestras obteniéndose unos valores en ppm B_2O_3 que dan el contenido de las rocas analizadas.

Esos resultados del análisis espectrográfico semi-cuantitativo aparecen en la Tabla XXIV así como el contenido medio en ppm B_2O_3 de cada muestra.

T A B L A XXIV

<u>Muestra nº</u>	<u>ppm B_2O_3 I</u>	<u>ppm B_2O_3 II</u>	<u>ppm B_2O_3</u>
1	25	22	24
2	33	32	33
3	55	110	83
4	18		18
5	25	26	26
6	19	20	20
7	25	27	26
8	22	24	23
9	19	22	21

<u>Muestra nº</u>	<u>ppm B₂O₃ I</u>	<u>ppm B₂O₃ II</u>	<u>ppm B₂O₃</u>
10	43	36	40
11		120	120
12	37	51	44
13	21	21	21
14	35	33	34
15	30	24	27
16	25	26	26
17	25	24	25
18	10	-	<10
19	24	-	24
20	24	25	25
21	24	25	25
22	23	25	24
23	45	40	43
24	16	-	< 10
25	13	14	14
26	17	17	17
27	16	14	15
28	176	13	18
29	18	15	17
30	16	21	19
31	16	16	16
32	16	16	16

<u>Muestra nº</u>	<u>ppm B₂O₃ I</u>	<u>ppm B₂O₃ II</u>	<u>ppm B₂O₃</u>
33	13	14	14
34	23	30	27
35	24	21	23
36	19	17	18
37	19	18	19
38	4	25	15
39	-	-	-
40	10	10	<10
41	32	32	32
42	10	10	<10
43	10	10	<10
44	10	10	<10
45	17	23	20
46	25	7	16
47	25	25	25
48	30	30	30
49	45	72	59
50	-	-	-
51	16	7	12
52	26	28	27
53	-	-	-
54	230	145	188
55	330	250	290

<u>Muestra nº</u>	<u>ppm B_2O_3 I</u>	<u>ppm B_2O_3 II</u>	<u>ppm B_2O_3</u>
56	37	76	57
57	15	17	16
58	18	17	18
59	16	17	17
60	17	18	18
61	18	19	19
62	26	46	36
63	15	16	16
64	22	29	26
65	-	-	-
66	60	108	84
67	19	20	20
68	39	19	29
69	21	18	20
70	39	44	42
71	185	200	193
72	17	23	20
73	22	25	24
74	-	31	31
75	14	-	14
76	14	11	13
77	19	20	20
78	26	22	24

<u>Muestra nº</u>	<u>ppm B₂O₃ I</u>	<u>ppm B₂O₃ II</u>	<u>ppm B₂O₃</u>
79	31	31	31
80	23	22	23
81	21	20	21
82	25	20	23
83	28	82	55
84	46	52	49
85	21	22	22
86	21	22	22
87	21	22	22
88	25	23	24
89	27	26	27
90	23	22	23
91	21	-	21
92	-	-	-
93	23	24	24
94	13	12	13
95	13	12	13
96	13	11	12
97	12	12	12
98	11	11	11
99	11	12	12
100	10	-	10
101	10	-	< 10

<u>Muestra nº</u>	<u>ppm B₂O₃ I</u>	<u>ppm B₂O₃ II</u>	<u>ppm B₂O₃</u>
102	11	11	11
103	32	28	30
104	15	15	15
105	10	10	< 10
106	10	10	< 10
107	12	18	15
108	10	10	< 10
109	180	340	260
110	10	10	< 10
111	10	10	< 10
112	10	10	< 10
113	18	18	18
114	10	10	< 10
115	10	10	< 10
116	10	10	< 10
117	10	18	< 10
118	11	12	12
119	10	12	11
120	10	10	< 10
121	10	10	< 10
122	19	20	20
123	22	21	22
124	20	16	18

<u>Muestra nº</u>	<u>ppm B_2O_3 I</u>	<u>ppm B_2O_3 II</u>	<u>ppm B_2O_3</u>
125	23	16	20
126	19	20	20
127	18	21	20
128	21	21	21
129	18	19	19
130	25	30	28
131	21	27	24
132	20	20	20
133	20	23	22
134	21	21	21
135	24	23	24
136	21	18	20
137	24	23	24
138	22	22	22
139	19	19	19
140	17	23	20
141	20	20	20
142	18	19	19
143	20	19	20
144	21	23	22
145	22	19	21
146	20	19	20
147	22	22	22

<u>Muestra nº</u>	<u>ppm B_2O_3 <u>I</u></u>	<u>ppm B_2O_3 <u>II</u></u>	<u>ppm B_2O_3</u>
148	18	18	18
149	22	22	22
150	17	17	18
151	19	18	19
152	24	21	23
153	19	20	20
154	38	36	37
155	46	43	45
156	21	23	22
157	13	16	15
158	16	16	19
159	11	12	12
160	15	14	15
161	170	230	200
162	46	42	45
163	12	11	12
164	66	70	68
165	-	-	-
166	110	84	97
167	170	195	183
168	-	-	-
169	10	10	< 10
170	36	50	43
171	33	29	31

<u>Muestra nº</u>	<u>ppm B₂O₃ I</u>	<u>ppm B₂O₃ II</u>	<u>ppm B₂O₃</u>
172	18	25	22
173	160	185	173
174	20	26	23
175	11	13	12
176	10	10	< 10
177	12	11	12
178	11	16	14
179	-	-	-
180	10	10	< 10
181	32	33	33
182	70	51	61
183	19	25	22
184	14	12	13
185	49	64	57
186	16	14	15
187	16	13	15
188	10	10	< 10
189	8	20	14
190	21	20	21
191	17	18	18
192	37	26	32
193	22	21	22
194	26	28	27

<u>Muestra nº</u>	<u>ppm B₂O₃ I</u>	<u>ppm B₂O₃ II</u>	<u>ppm B₂O₃</u>
195	22	22	22
196	21	20	21
197	19	20	20
198	20	23	22
199	21	20	21
200	19	20	20
201	19	19	19
202	21	23	22
203	34	24	29
204	27	29	28
205	34	31	33
206	-	-	-
207	-	-	-
208	-	-	-
209	16	15	16
210	14	15	15
211	12	16	14
212	19	18	19
213	21	18	20
214	17	18	18
215	19	23	21
216	20	20	24
217	17	16	17

<u>Muestra nº</u>	<u>ppm B_2O_3 <u>I</u></u>	<u>ppm B_2O_3 <u>II</u></u>	<u>ppm B_2O_3</u>
218	17	25	21
219	30	28	29
220	23	23	23
221	19	18	19
222	25	32	29
223	22	15	19
224	15	11	13
225	9	10	10
226	11	11	11
227	13	13	13
228	11	11	11
229	9	10	10
230	16	15	16
231	11	9	10
232	11	11	11
233	9	10	10
234	19	31	25
235	16	16	16
236	21	22	22
237	48	35	42
238	35	20	28
239	11	9	10
240	11	10	11
241	10	10	< 10

<u>Muestra nº</u>	<u>ppm B₂O₃ I</u>	<u>ppm B₂O₃ II</u>	<u>ppm B₂O₃</u>
242	7	12	10
243	22	17	20
244	10	10	< 10
245	35	63	49
246	-	-	-
247	8	16	12
248	15	17	16
249	10	10	< 10
250	11	8	10
251	14	12	13
252	48	50	49
253	315	460	388
254	-	-	-
255	10	27	19
256	24	22	23
257	31	30	31
258	-	-	-
259	-	-	-
260	-	-	-
261	17	18	18
262	18	24	21
263	-	-	-
264	82	110	96
265	-	-	-

<u>Muestra nº</u>	<u>ppm B_2O_3 I</u>	<u>ppm B_2O_3 II</u>	<u>ppm B_2O_3</u>
266	-	-	-
267	21	28	25
268	21	22	22
269	20	24	22
270	23	28	26
271	20	34	27
272	29	22	26
273	-	-	-
274	32	98	90
275	30	43	37
276	34	22	28
277	-	46	46
278	28	33	31
279	195	390	293
280	25	29	27
281	36	26	31
282	47	47	47
283	-	-	-
284	-	-	-
285	31	30	31
286	10	10	< 10
287	20	-	20
288	27	23	25

<u>Muestra n°</u>	<u>ppm B₂O₃ I</u>	<u>ppm B₂O₃ II</u>	<u>ppm B₂O₃</u>
289	31	33	32
290	-	21	21
291	22	20	21
292	23	25	24
293	23	22	23
294	32	32	32
295	23	23	23
296	23	25	24
297	23	23	23
298	35	41	38

El valor medio del contenido en boro de las muestras obtenido a base de las medidas osciloscópicas de las líneas espectrales en el análisis semicuantitativo teniendo el fondo como elemento de referencia para dichas medidas viene con un error relativo $< 15 \%$.

A la vista de los anteriores resultados se ha decidido realizar un análisis espectrográfico cuantitativo de aquellas muestras que

- en el análisis semicuantitativo previo dieron un contenido mayor de 100 ppm B_2O_3 .
- sus líneas de boro no eran fotometrables debido a su intensidad.
- los espectrogramas aparecían ennegrecidos (fondo excesivo).
- los valores obtenidos en el semicuantitativo aparecían muy diferentes entre sí.

En el primer caso interesaba reducir en lo posible el error de determinación sobre todo en aquellos casos en que era necesaria una extrapolación por ser los patrones menores que el contenido de la muestra.

La imposibilidad material de fotometrar en los dos casos siguientes, siendo conveniente el uso de patrón

interno para anular las posibles influencias de numerosos factores en la marcha analítica y para en el primero de ellos tener un elemento de referencia constante.

Finalmente se repitieron espectrogramas de las muestras cuyos contenidos según el análisis semicuantitativo mostraban una gran diferencia, aproximadamente un 50%, con objeto de confirmar dichos valores y poder calcular con más exactitud el contenido medio.

A continuación aparecen las muestras repetidas en el análisis cuantitativo indicando el motivo:

Muestra nº

39	Espectrograma ennegrecido
46	Diferencia de valores semicuantitativo
49	Diferencia de valores semicuantitativo
50	Líneas intensas
53	Líneas intensas
65	Líneas intensas
83	Diferencia valores semicuantitativo
92	Espectrograma ennegrecido
109	Valores superiores a 100 ppm y diferencia
161	Valores superiores a 100 ppm y diferencia
165	Líneas intensas
167	Valores mayores 100 ppm por extrapolación
168	Líneas intensas
173	Valores mayores 100 ppm por extrapolación

Muestra nº

179	Espectrograma ennegrecido
206	Líneas intensas
207	Líneas intensas
208	Espectrograma ennegrecido
246	Espectrograma ennegrecido
254	Líneas intensas
258	Líneas intensas
259	Líneas intensas
260	Espectrograma ennegrecido
263	Líneas intensas
265	Líneas intensas
266	Líneas intensas
273	Líneas intensas
283	Líneas intensas
284	Líneas intensas

2.- Análisis cuantitativo

Con aquellas muestras comprendidas en los criterios del apartado anterior, se ha realizado un análisis cuantitativo empleando el método de patrón interno, el cual permite contrarrestar aquellas fluctuaciones que pueden tener lugar en la marcha experimental.

En la determinación de boro en suelos y plantas ha sido empleado como patrón interno el Sm (Parks - 73; Smith, Schrenk y King - 106). Cuando se trata de la determinación de dicho elemento en rocas han empleado el Be (Okada - 70) y el La en forma de La_2O_3 por Sahara (89).

En el presente trabajo siguiendo a Landergren (48) y Pieraccini (80) el elemento de referencia empleado es el antimonio que como primera condición que reúne para su empleo como tal, es el que no existe en las muestras a analizar. Es ideal para su empleo como patrón interno en el presente caso, porque además reúne las siguientes condiciones:

- potencial de ionización semejante al del B
- condiciones de excitación parecidas al boro
- líneas analíticas con longitud de onda muy semejantes.

La semejanza en las dos primeras le permite

ionizarse cuando se volatiliza en las mismas condiciones que el boro. En cuanto a la proximidad de las líneas analíticas de Sb y B, como consecuencia de la semejanza de su λ , evitaré errores en la fotometría.

A- Preparación de patrones

Los patrones que se han de emplear en el análisis cuantitativo están constituidos por:

- una sustancia que contiene el boro en forma lo más semejante posible a como se presenta en las muestras.
- el patrón interno - antimonio - incorporado en forma de tetróxido.
- una base diluyente, que en el presente caso es un granito con objeto de reproducir la naturaleza física y química de las muestras, sin introducir en los espectrogramas líneas nuevas, volatilizándose en las mismas condiciones que aquéllas.

Los diferentes términos de la escala empleada en el análisis espectrográfico cuantitativo se han preparado a partir de un patrón inicial que es albita conteniendo 2 % de B_2O_3 (20.000 ppm B_2O_3) y 6 % Sb_2O_4 .

El anhídrido bórico se ha adicionado en for-

ma de tármalina, tipo "chorlo", analizada precedentemen-
te en el Instituto de Mineralogía, Petrografía e Geochi-
mica según el procedimiento potenciométrico de Lassieur
(52) empleado en la determinación de boro en silicatos.

El patrón inicial se ha diluido con albita que
contiene 6 % Sb_2O_4 en la siguiente forma

			<u>Patrón</u>
0.1g Ab 2% B_2O_3 6% Sb_2O_4 + 1.9g Ab 6% Sb_2O_4			I
0.316 g	de (I)	+ 0.684g Ab 6% Sb_2O_4	II
0.100 g	de (I)	+ 0.900g Ab 6% Sb_2O_4	III
0.100 g	de (II)	+ 0.900g Ab 6% Sb_2O_4	IV
0.100 g	de (III)	+ 0.900g Ab 6% Sb_2O_4	V

Esos patrones corresponden respectivamente

a :

<u>Patrón</u>	<u>ppm B_2O_3</u>
I	1000
II	316
III	100
IV	31.6
V	10

Todos esos términos son posteriormente dilui-
dos 1 : 1 con la base diluyente que como se ha indicado

anteriormente (con la base diluyente) que es un granito de aquéllos que en el análisis semicuantitativo mostraron un contenido en boro inferior al límite de sensibilidad (10 ppm B_2O_3). Esas mezclas se homogenizan luego durante 20 minutos en mortero de ágata accionado mecánicamente.

La concentración de boro en esos patrones será después de la dilución con la base diluyente la mitad de la que tenían inicialmente, pero no importa puesto que las muestras también van diluidas en la misma proporción y por tanto los resultados del análisis no son afectados.

B- Obtención y medición de espectrogramas

Se han impresionado dos placas con las siguientes muestras:

39	83	168	246	265
46	92	173	254	266
49	109	179	258	273
50	161	206	259	283
53	165	207	260	284
65	167	208	263	

En las placas figuran por duplicado los espectrogramas de muestras y patrones.

Primeramente se obtuvieron los espectrogramas de aquellas muestras no fotometradas en el semicuantitativo que habían mostrado por simple comparación visual un ennegrecimiento en sus líneas que parecía indicar una concentración en boro elevada, pero no excesivamente.

Antes de impresionar la segunda placa se fotometró la anterior con objeto de comprobar los contenidos y como se obtuviera para la muestra 109 unos valores muy elevados, los cuales quedaban muy lejos de los puntos fijos de la curva de calibrado, se volvió a repetir; también fué repetida la muestra nº 53 que no se pudo fotometrar en la primera placa ninguna de las líneas del antimonio.

Las condiciones en que se han obtenido los espectrogramas correspondientes a estas dos placas son idénticas a aquellas en que se impresionaron las del análisis semicuantitativo por lo que no se indican aquí.

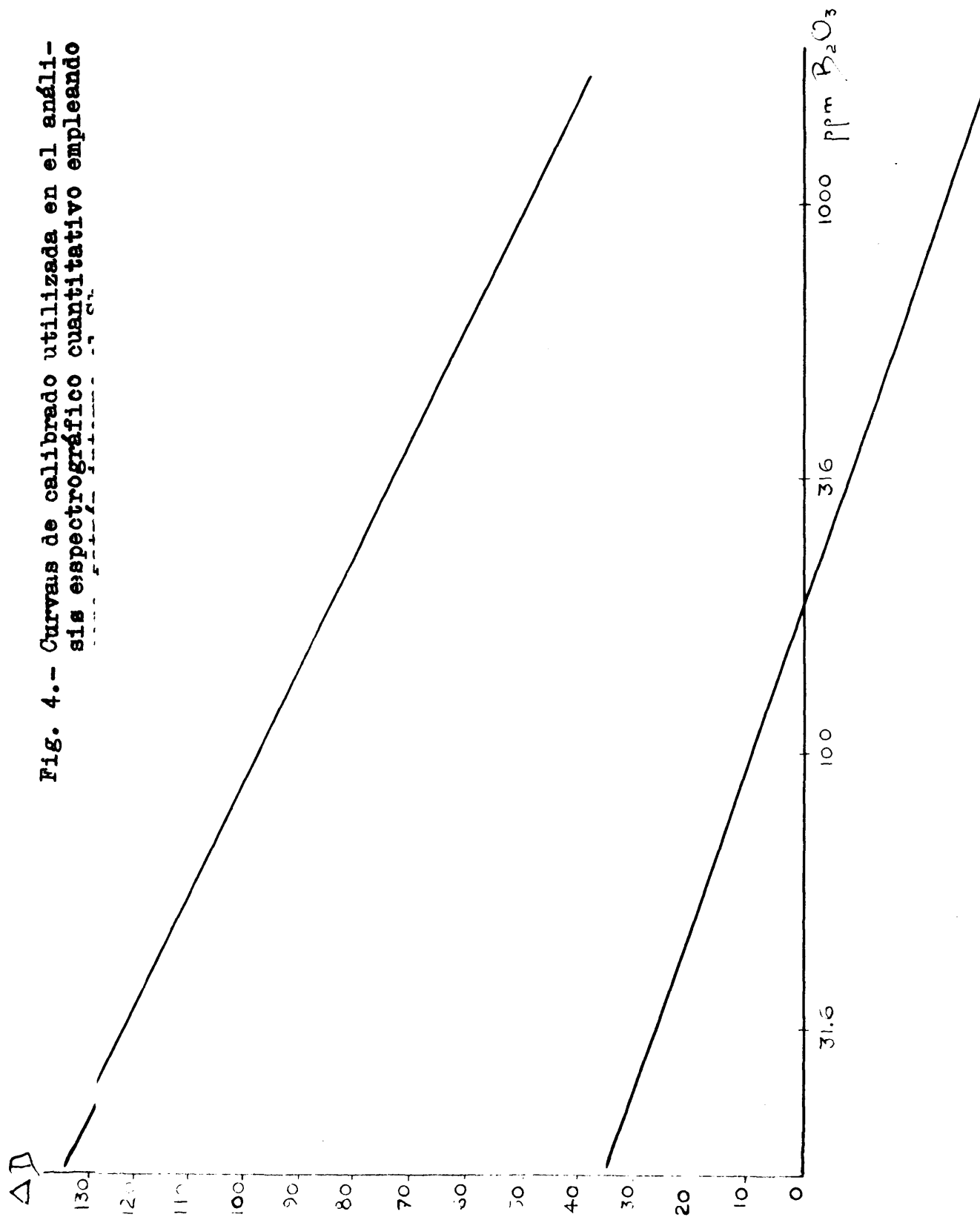
Se han fotometrado estas placas mediante medidas osciloscópicas, figurando las mismas en la tabla XXV. También en la tabla aparecen los contenidos hallados mediante las curvas de calibrado a base de dichas medidas, quedando todos esos datos de la siguiente forma: en la primera columna número de muestra; en las segunda, tercera y cuarta, densidades de las líneas ana-

líticas pertenecientes a boro y antimonio y contenido en ppm B_2O_3 en el espectrograma I; en las tres columnas siguientes los mismos datos, pero correspondiendo al espectrograma II y finalmente en la octava columna figura el contenido medio en boro de cada muestra.

La interpretación de las medidas fotométricas se ha hecho gráficamente en la forma indicada en el correspondiente punto del apartado que con el título Fotometría pertenece al capítulo de Métodos Analíticos.

La figura 4 representa las curvas de calibrado construidas con los términos de las escalas incluidos en cada una de las placas impresionadas y a partir de las cuales se han hallado los contenidos en boro en este análisis espectrográfico cuantitativo realizado.

Fig. 4.- Curvas de calibrado utilizada en el análisis espectrográfico cuantitativo empleando



T A B L A XXV

Placa n° 27	Espectrograma I		Espectrograma II		ppm B ₂ O ₃
	B	Sb	B	Sb	
Muestra n°	ppm B ₂ O ₃		ppm B ₂ O ₃		
259	127	95	178	144	1638
266	114	110	145	143	215
260	84	110	80	110	29
168	152	94	181	131	6850
49	90	110	106	130	43
246	132	131	121	117	210
179	134	130	129	122	255
39	56	76	60	93	35
208	82	96	108	122	70
53	175	n.f.	114	n.f.	-
109	101	116	n.f.	n.f.	-
173	122	89	116	80	1825
83	45	82	40	82	14
207	80	73	67	54	350
92	88	88	85	85	180
316 ppm	125	109	117	104	
100 ppm	104	118	72	87	
31.6 ppm	85	108	117	104	

T A B L A XXVI

Placa nº 26	Espectrograma I		Espectrograma II		ppm B ₂ O ₃
	B	Sb	B	Sb	
Muestra nº	ppm B ₂ O ₃		ppm B ₂ O ₃		
254	162	173	170	173	8000
161	94	168	89	175	233
109	90	172	92	175	195
65	177	175	164	169	10625
53	151	176	167	183	4150
283	151	192	148	175	2188
263	100	152	128	169	1178
46	63	180	n.f.	n.f.	39
167	97	164	65	148	305
206	128	173	127	171	1425
265	99	175	85	165	245
273	187	175	183	172	20000
165	178	184	175	184	7650
258	173	184	163	178	5800
284	168	189	159	180	3900
50	180	186	180	184	8700
1000 ppm	137	181			
316 ppm	113	180	106	183	
100 ppm	72	178	83	180	
31.6 ppm	60	171			

C- Resultados cuantitativos espectroquímicos

Los resultados del análisis cuantitativo y la media correspondiente a los mismos aparecen en las columnas 4 - 7 y 8 de las tablas XXV y XXVI.

Los valores obtenidos para aquellas muestras en las que fué imposible fotometrar las líneas de boro en los espectrogramas del análisis semicuantitativo justifican en la mayoría de los casos tal imposibilidad ya que han resultado contenidos mayores de 1000 ppm B_2O_3 que como es natural daban una intensidad imposible de comparar tomando como elemento de referencia el fondo.

Respecto al contenido de las muestras cuyo análisis fué repetido porque los valores que resultaron en el semicuantitativo presentaban entre sí bastante diferencia, salvo en el caso de la muestra nº 83 que presenta unos valores muy bajos, parece confirmar uno de aquellos valores.

Igual ocurre con las muestras nº 109 - 161 en que los contenidos medios dados por el análisis espectrográfico cuantitativo, 195 y 233 ppm B_2O_3 respectivamente confirman los anteriores de 180 y 230 ppm.

Finalmente las muestras nº 167 y 173 dieron

en el análisis cuantitativo unos valores bastante más elevados que los correspondientes al análisis semicuantitativo previo, cosa comprensible en cierto modo puesto que aquellos fueron obtenidos por extrapolación lejos del punto fijo correspondiente al mayor término de la escala empleada en las placas.

o-o

C A P I T U L O I I I



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

C a p í t u l o I I I

ESTUDIO GEOQUIMICO

1.- Distribución del boro en las rocas

Antes de iniciar el desarrollo de este apartado conviene exponer algunas de las características de este elemento, así como hacer una brevísima exposición de los minerales propios de boro y de las reacciones, que teóricamente al menos, explican la formación de esos minerales borosilicatados.

Dentro de los elementos menores, que constituyen el 2 % en peso de las rocas integrantes de la corteza terrestre, existen atendiendo a su papel funcional dos grupos diferentes (De Pedro - 19).

En un primer grupo entran aquellos elementos menores propiamente dichos, que se encuentran en las rocas formando minerales propios, los accesorios petrográficamente hablando. En el segundo se incluyen los llamados trazas, impurezas o mínimos, los cuales raramente constituyen minerales propios, apareciendo en las rocas dispersos en otros minerales como consecuencia de una sustitución diadámica en cualquiera de sus tres formas.

Pues bien el elemento del que trata la presente memoria, el boro, pertenece como elemento menor a los dos grupos citados anteriormente.

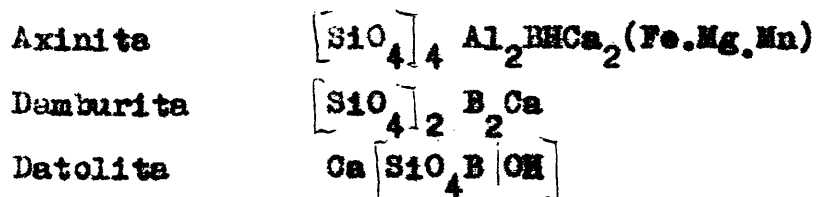
El boro tiene un radio atómico de 0.9 Å, con un radio iónico de 0.2 Å (0.20 KX) y sus números de coordinación en los diferentes compuestos son 3 y 4. En el primer caso este elemento se halla colocado en el centro de un triángulo equilátero con tres oxígenos en los vértices y en el segundo se encuentra en el interior de un tetraedro de oxígenos, como ocurre en los borosilicatos datolita y damburita en los que el boro reemplaza al silicio en las mallas de tetraedros. En el primer caso, es decir boro con coordinación 3, entre otros minerales se encuentra la sassolita ($B(OH)_3$).

Durante el último estadio de la cristaliza -

ción magnética es un elemento característico y, precisamente, durante la principal fase de la misma algunos minerales que presentan en su estructura grupos OH, tales como la biotita y los anfíboles, incorporan pequeñas cantidades, pudiendo en ocasiones alcanzar hasta un 50 % (Goldschmidt y Peters - 34; Ueda - 111) en estos últimos.

Sin embargo dada la pequeñas de su radio iónico y la volatilidad característica de muchos de sus compuestos le permite no quedar "atrapado" totalmente en las mallas de aquellos minerales durante la cristalización, sino que se enriquece en las soluciones residuales y cristaliza también en forma de minerales propios en aquellas mismas fases del estadio principal de la cristalización, aunque generalmente ningún mineral de boro cristaliza hasta que se hayan alcanzado las fases pegmatítica e hidrotermal.

Los principales minerales silicatados de boro, únicos que en el presente trabajo interesan, propios de las últimas fases de la cristalización y estables en la Naturaleza son:



Dumortierita $\text{Si}_3(\text{OH})\text{O}_{19}\text{BAl}_8$

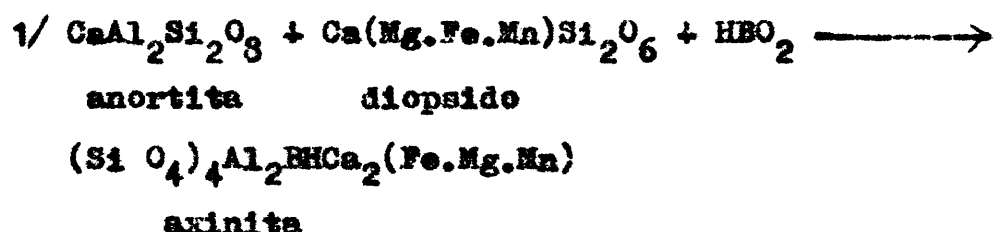
Turmalina $\text{NaAl}_6\text{Mg}_3\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_4$

A la variedad ferrífera de turmalina le atribuyen la siguiente fórmula:

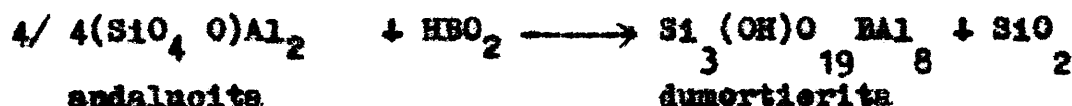
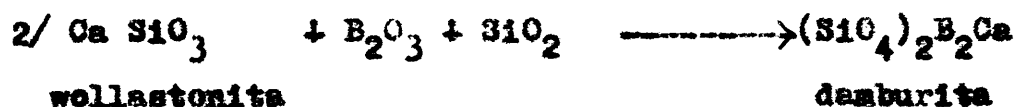
$\text{NaFe}_3\text{Al}_6(\text{OH})_1 + 3(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$

Se podría pensar que esos minerales, con excepción de la turmalina, pueden originarse por:

- reacción de dos minerales en presencia de una fase portadora de boro



- transformación de un mineral silicatado por aporte de boro con o sin sílice

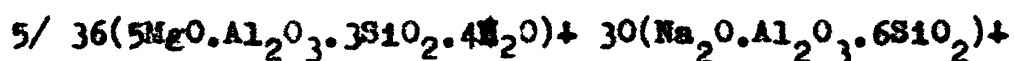


La turmalina, en cualquiera de sus variedades,

que es el más importante de los anteriores minerales desde el punto de vista geoquímico y el que interesa particularmente por ser el elemento accesorio difuso en granitos, microgranitos, aplitas, granodioritas y rocas aún más básicas así como en las formaciones metamórficas y metasomáticas, presenta un origen más complicado.

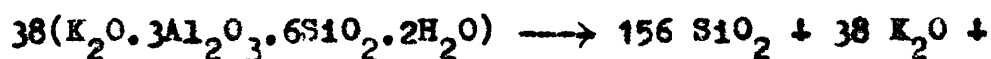
Teóricamente se puede pensar que la turmalina podría formarse por reacción entre una fase portadora de boro y dos o tres minerales principales. Estos minerales pueden ser Anortita (albita) y biotita (clorita) por una parte y por otra un mineral que ha de ser esencialmente rico en alúmina como cordierita o andalucita u otros minerales equivalentes como ortosa, caolinita o muscovita.

Así se puede tener

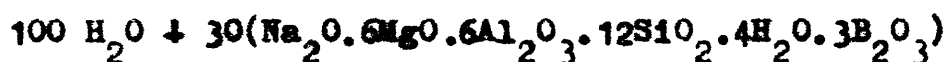


clorita

albita

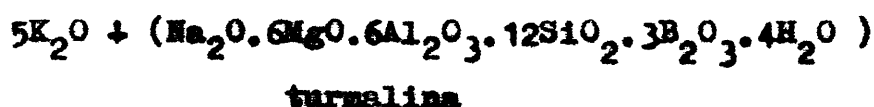
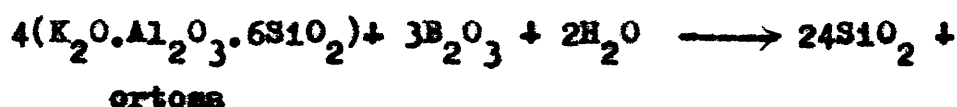
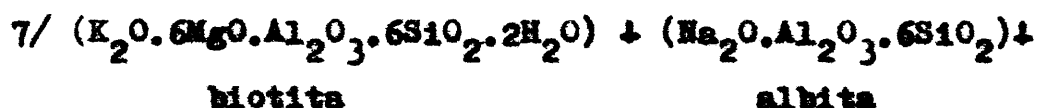
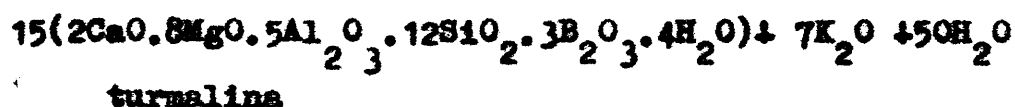
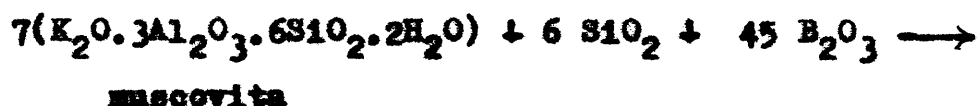
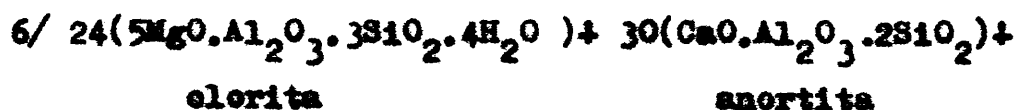


muscovita



turmalina

En lugar de albita puede ser anortita el feldespato que junto con clorita y muscovita originaría turmalina



Todas esas reacciones entre dos o más minerales ya formados, transformaciones sinantéticas, tienen lugar durante un autometamorfismo en el que se puede presentar en ocasiones un metasomatismo, caso que se produce después de la cristalización primaria y antes de la cristalización residual (Hoyos de Castro - 43).

Efectivamente como en las rocas ricas en Al_2O_3 , o por lo menos en gran parte de ellas, ésta va unida cristalquímicamente a la presencia de los álcalis, es especialmente al K_2O , es por lo que a partir de los minerales de esas rocas (reacciones 5 - 6 - 7) la liberación de alúmina para su posterior fijación formando

parte de la turmalina lleva consigo la también liberación de cierto número de moléculas de K_2O . Esa cesión de potasio es lo que hace suponer la fijación de boro relacionada con un cierto grado de metasomatismo. Así lo considera Hoyos de Castro (42) en la transformación de un feldespató o biotita en turmalina con adición de boro y cesión de SiO_2 , aunque concretamente del potasio no dice nada.

Todas las anteriores reacciones indican que esas formaciones de minerales no son más que un proceso mediante el cual los átomos de boro se introducen dentro de un retículo cristalino estable.

A continuación se expone la distribución de boro en los diferentes tipos de rocas que constituyen la corteza terrestre con especial mención de las eruptivas y metamórficas.

El actual conocimiento de la distribución geoquímica del boro demuestra su relativa abundancia en el agua del mar y en la mayoría de los sedimentos marinos en comparación con la menor cantidad presente en las rocas ígneas.

En el ciclo sedimentario del boro las investigaciones de Goldschmidt muestran que el boro ha sido precipitado o absorbido por ciertos grupos de sedimentos marinos, por lo que el contenido de los mismos supera en mucho al de las rocas eruptivas ácidas y aún al de las básicas.

De todos los sedimentos los que presentan un contenido más elevados son los arcillosos (50 - 1000 ppm B_2O_3), estando el mismo en relación con el tamaño del grano, aunque los carbonatados y los residuales no se encuentran en manera absoluta desprovistos de boro (-34).

Landmarck (50) en veintiocho análisis de rocas ígneas y metamórficas indica que es mayor el contenido en aquellas derivadas de sedimentos arcillosos.

Sahama (489) da para las rocas sedimentarias de la Laponia finlandesa valores que varían dentro de un amplio límite comprendido entre 10 y 1000 ppm B_2O_3 .

Respecto al contenido en boro de las rocas ígneas, concretamente graníticas y básicas y ultrabásicas,

los no muy numerosos datos que existen figuran en la
tabla XXVII

T A B L A XXVII

<u>Autor</u>	<u>Rocas</u>	<u>ppm B_2O_3</u>
Goldschmidt	Granitos	10
y Peters	Sienitas	10
	Rocas básicas	10
Landergrén	Granitos	10 - 100
	Gneis	10
Lundergårdh	Granitos	150
Sahama	Granitos arcaicos	10
	Granitos Hetta	10
	Granitos modernos	30
	Sienitas	30
	Rocas básicas	30
	Rocas ultrabásicas	100
Wasserstein	Granitos no modernos	10 - 50
	Granitos modernos	150
Okada	Granitos Kitakami	113
	Granitos	20 - 27

Para las rocas básicas y ultrabásicas el conte
nido, como se puede apreciar en la tabla anterior, es

mayor llegando las últimas a alcanzar las 1000 ppm, valor alcanzado por unas pizarras negras de Laponia (Sahama - 89) aunque no falten ejemplares con un contenido bajo (10 ppm B_2O_3). Este tipo de rocas incluye su contenido de boro no en forma de turmalina sino como arinita, datolita, etc, minerales estos que en secciones transparentes sólo con una gran práctica se llegan a descubrir; también el boro puede ir disperso en minerales oscuros hidratados, anfíboles, miotita y aun serpentina como han comprobado Goldschmidt y Peters (34).

Sahama (89) indica que el contenido de las rocas eruptivas ácidas siempre es muy bajo; solamente algunas muestran un contenido que oscila de 10 a 30 ppm B_2O_3 , llegando excepcionalmente en algunos granitos gneísicos a alcanzar valores de 60 y aun 300 ppm B_2O_3 .

Cuando en las rocas eruptivas ácidas el contenido en boro aumenta inesperadamente en ciertos puntos parece imposible atribuirlo a un origen juvenil de grandes cantidades de aquel elemento en las llamadas soluciones residuales. (Volbert - 142). Es más probable que ese boro sea en su mayor parte secundario y proceda del enriquecimiento del magma o de aquellas soluciones que han atravesado sedimentos marinos no-

vilizando el mismo de éstos y asimilándolo parcialmente. Esa asimilación sería debida a la acción termal ejercida por el magma y las soluciones. (Goldschmidt y Peters - 34,35; Landergrén - 48,49). Okada indica que el excepcional enriquecimiento en boro de las rocas graníticas puede ser indicio de palingénesis o contaminación por rocas sedimentarias (70).

Por lo que se refiere a rocas metamórficas se puede decir que en el caso de rocas altamente metamorfozadas su contenido en boro puede orientar sobre su origen a partir de una roca eruptiva o sobre su naturaleza sedimentaria. (Sahama y Rankama - 91). En el primer caso presentarían un contenido aproximado al de las rocas eruptivas, quizá algo mayor contando con la posibilidad de que haya aumentado metasomáticamente debido a las rocas encajantes. Si su origen ha sido un metamorfismo en rocas sedimentarias el contenido será elevado sobre todo si aquélla eran arcillosas. Ese contenido en boro de los sedimentos es el que determinará la aparición de turmalina en las rocas metamórficas.

2.- Contenido de las rocas españolas

La localización de las muestras que han sido objeto de análisis aparece en los mapas correspondientes a las manchas graníticas de Galicia, con su continuación por Zamora y Salamanca, las que forman la Cordillera Central, así como las que ocupan buena parte de Extremadura sin olvidar los macizos de la parte nororiental de la Península, concretamente Cataluña.

En dichos mapas figura al lado del signo representando el tipo de roca el número correspondiente a la muestra y por tanto al de análisis.

El contenido medio en ppm B_2O_3 de las 298 muestras analizadas, el tipo de roca a que pertenece cada ejemplar así como la localidad de donde procede con la mayor cantidad de datos que sobre la misma se han podido recoger están representados en la tabla general de rocas que aparece con el número XXVIII.

Los diversos tipos de rocas aparecen representados en la tabla de la siguiente forma:

- Gm -Granito de grano medio
- Gmp -Granito de grano medio porfídico
- Gf -Granito de grano fino
- Gfa -Granito de grano fino aplítico
- Gg -Granito de grano grueso

A -Aplita
Peg -Pegmatita
P -Pórfido
S -Sienita
D -Diorita
N -Norita
L -Lampréfido
An -Anfibolita
Gn -Gneis
M -Micacita
Cu -Cuarcita

T A B L A XXVIII

Nº	Tipo	Localidad	ppm B₂O₃
1	Gmp	Túnel Pto.Navacerrada.Cercedilla(M)	24
2	Gg	Túnel Pto.Navacerrada.Cercedilla(M)	33
3	Gg	Túnel Pto.Navacerrada.Cercedilla(M)	83
4	Gm	Túnel Pto.Navacerrada.Cercedilla(M)	18
5	Gg	Túnel Pto.Navacerrada.Cercedilla(M)	26
6	Gm	Túnel Pto.Navacerrada.Cercedilla(M)	20
7	Gm	Túnel Pto.Navacerrada.Cercedilla(M)	26
8	Gm	Túnel Pto.Navacerrada.Cercedilla(M)	23
9	S	Túnel Pto.Navacerrada.Cercedilla(M)	21
10	L	Túnel Pto.Navacerrada.Cercedilla(M)	40
11	D	Lago de Sanabria.Ribadelago(Z)	120
12	Gf	Lago de Sanabria.Ribadelago(Z)	44
13	Gm	Guadarrama(M)	21
14	Gf	Arroyo Guatel 2º.Guadarrama(M)	34
15	Gm	Arroyo Guatel 2º.Guadarrama(M)	27
16	Gn	Carretera Valle de los Caidos.San Lorenzo(M)	26
17	L	Arroyo Guatel 2º.Guadarrama(M)	25
18	A	Arroyo Loco.San Lorenzo(M)	<10
19	Gg	Cripta Valle de los Caidos.San Lorenzo(M)	24

<u>Nº</u>	<u>Tipo</u>	<u>Localidad</u>	<u>ppm B₂O₃</u>
20	Gg	Cripta Valle de los Caídos. San Lorenzo(M)	25
21	Gf	Villalba(M)	25
22	Gf	Villalba(M)	24
23	Gf	Presa del Batán. San Lorenzo(M)	43
24	Gm	Km.6 carretera Escorial-Guadarrama. San Lorenzo(M)	<10
25	Gg	Canto Barrueco. Chozas de la Sierra(M)	14
26	Gm	Arroyo Coberteros. Chozas de la Sierra(M)	17
27	L	Arroyo Coberteros. Chozas de la Sierra(M)	15
28	L	Cantera Nicasio Gallego. Colmenar Viejo(M)	18
29	P	Cantera Bartolomé. Colmenar Viejo(M)	17
30	L	Al S km.3 carretera Colmenar-Torreldones. Colmenar Viejo(M)	19
31	Gf	Cantera del Pozanco. Colmenar Viejo(M)	16
32	Gg	Cañada de Navarrosillos. Colmenar Viejo(M)	16
33	P	Zarzalejo(M)	14
34	P	Las Machotas. Zarzalejo(M)	27
35	Gm	Al S del molino de La Portezuela. Zarzalejo(M)	23

Nº	Tipo	Localidad	<u>PER</u> <u>B</u> <u>O</u> <u>2</u> <u>3</u>
36	P	Zarzalejo(M)	18
37	Gg	Al S del cementerio.Zarzalejo(M)	19
38	Gm	Zarzalejo(M)	15
39	Gn	La Granja de San Ildefonso(Se)	35
40	Gg	Puente de La Rendija.La Granja de San Ildefonso(Se)	<10
41	Gmp	Palazuelos de Eresma(Se)	32
42	Gf	Principio del camino de Vaqueros.Val- demorillo(M)	<10
43	Gn	Junto al camino de Vaqueros.Valdeme - rillo(M)	<10
44	A	Al N del pueblo.Valdemorillo(M)	<10
45	Gn	Al N del pueblo.Valdemorillo(M)	20
46	Gm	En carretera a El Escorial.Valdemoni- llo(M)	39
47	Gm	Presa embalse saltos del Alberche(A)	25
48	Peg	Puerto de Mijares(A)	30
49	Peg	Km.49 carretera Madrid-Burgos(M)	59
50	Peg	Dique en desviación carretera.Ventu- rada(M)	8700
51	A	Dique en desviación carretera.Ventu- rada	12
52	Gn	Antes del túnel.Venturada(M)	27

Nº	Tipo	Localidad	ppm B_2O_3
53	M	Antes del túnel.Venturada(M)	4150
54	M	Antes del túnel.Venturada(M)	188
55	A	Lozoya(M)	290
56	P	Cantera de Villalba.Villalba(M)	57
57	P	Km.3 carretera Villalba-Segovia.V1 - llalba(M)	16
58	Gm	Galapagar(M)	18
59	Gm	Los Molinos(M)	17
60	Gm	Al S de la cañada de Navarrosillos. Colmenar Viejo(M)	18
61	P	Al N de la cañada de Navarrosillos. Colmenar Viejo(M)	19
62	D	Punta de la Estaca de Vares(Co)	36
63	Gg	Siete Picos.Trinchera F.C.Cercedilla(M)	16
64	Gm	Manchón de Valdeterres.Valdetorres(B)	26
65	A	Afloramiento del límite N del Olive. Aljucén(B)	10625
66	D	Los Jarales.Fregenal de la Sierra(B)	84
67	Gf	Final de El Escalar.Panticosa(H)	20
68	P	Final de El Escalar.Panticosa(H)	29
69	Gm	Valle del Segre.Seo de Urgel(L)	20
70	P	Valle del Segre.Seo de Urgel(L)	42
71	M	Port del Rus.Valle de Aran(L)	193

<u>Nº</u>	<u>Tipo</u>	<u>Localidad</u>	<u>ppm B_2O_3</u>
72	Gm	Bosost.Valle de Arán(L)	20
73	Gm	Bosost.Valle de Arán(L)	24
74	L	Hostalrichs(G)	31
75	Gm	Hostalrichs(G)	14
76	Gm	Hostalrichs(G)	13
77	L	Fornells(G)	20
78	Gfa	Fornells(G)	24
79	Gm	Fornells(G)	31
80	Gfa	Fornells(G)	23
81	A	Fornells(G)	21
82	L	La Pradera.Cabo de Creus(G)	23
83	L	Punta Aigua Blava.Begur(G)	55
84	L	Cala Aigua Blava.Begur(G)	49
85	Gm	Cala Aigua Blava.Begur(G)	22
86	Gm	Cala Aigua Blava.Begur(G)	22
87	Gm	Punta Aigua Blava.Begur(G)	22
88	Gmp	Palamós(G)	24
89	Gm	Cala Cuetas.Palamós(G)	27
90	Peg	Punta del Faro.Palamós(G)	23
91	Gmp	Palamós(G)	21
92	L	La Fosca.Palamós(G)	180
93	Gf	Can Cabiecols.Sn Andrés de Bancells(Ba)	24
94	P	Can Cabiecols.Sn Andrés de Bancells(Ba)	13

<u>Nº</u>	<u>Tipo</u>	<u>Localidad</u>	<u>ppm B_2O_3</u>
95	A	Can Cabiecols.Sn Andrés de Banceells	13
96	A	Can Cabiecols.Sn Andrés de Ban - cells(Ba)	12
97	Gf	Can Cabiecols.Sn Andrés de Ban - cells(Ba)	12
98	Gf	Can Cabiecols.Sn Andrés de Ban - cells(Ba)	11
99	A	Can Cabiecols.Sn Andrés de Ban - cells(Ba)	12
100	Gm	Carretera Colmenar-San Agustín.Col - menar Viejo(M)	10
101	Gn	Km.7 carretera Colmenar-San Agustín. Colmenar Viejo(M)	10
102	P	Km.19 carretera Colmenar-Torrelodo- nes.Colmenar Viejo(M)	11
103	L	Km.19 carretera Colmenar-Torrelodo- nes.Colmenar Viejo(M)	30
104	S	El Ventorrillo, camino del Sanatorio. Cercedilla(M)	15
105	P	Carretera de El Ventorrillo.Cerce - dilla(M)	< 10
106	Gg	Canteras de El Ventorrillo.Cercedilla(M)	< 10
107	Gm	Camino del molino de Falcó a Valdemo- rillo.Valdemorillo(M)	15

Nº	Tipo	Localidad	ppm B_2O_3
108	Gm	Km. 30 de la carratera de La Coruña(M)	< 10
109	An	Cerro de S. Benito. S. Lorenzo de El Escorial(M)	195
110	P	Los Remedios. Colmenar Viejo(M)	< 10
111	Gm	Linares(J)	< 10
112	P	A la salida de el pueblo. Colmenar Viejo(M)	< 10
113	P	Junto a la muestra anterior. Colmenar Viejo(M)	18
114	Gm	Colmenar Viejo(M)	< 10
115	Gm	Canto Berrueco. Chozas de la Sierra(M)	< 10
116	Gm	Colmenar Viejo(M)	< 10
117	Gmp	Arroyo de Valdemartin. La Pedriza. Manzanares(M)	< 10
118	L	Arroyo de la Dehesilla. La Pedriza. Manzanares(M)	12
119	L	Arroyo de la Dehesilla. La Pedriza. Manzanares(M)	11
120	Gm	Km. 3-4 carretera Villalba-Segovia. Villalba(M)	< 10
121	Gm	Junto a la anterior. Villalba(M)	< 10
122	Gm	Villalba(M)	20
123	Gm	Alpedrete(M)	22

<u>Nº</u>	<u>Tipo</u>	<u>Localidad</u>	<u>por B O</u> <u>2 3</u>
124	Gm	Parte N del túnel F.C.Torrelo- nes(M)	18
125	Gm	Cañada en km.6 carretera Miraflores(M)	20
126	A	Carretera Villalba-Mansanares.Villal- ba(M)	20
127	Gg	Canteras de El Ventorrillo.Cercedi- lla(M)	20
128	P	El Ventorrillo.Cercedilla(M)	21
129	P	Canteras de El Ventorrillo.Cercedi- lla(M)	19
130	L	Sifón del río Guadalix.S.Agustín(M)	28
131	A	Cañada en carretera S.Agustín-Colmenar. S.Agustín	24
132	A	Km.11.5 carretera Colmenar-Torrelo- nes.Colmenar Vieja(M)	20
133	Gm	Colmenar Viejo(M)	22
134	L	Arroyo Jaramillo,junto carretera de Torrelodones.Colmenar Viejo(M)	21
135	A	Km.19 carretera Valdemorillo(M)	24
136	A	Arroyo del Polvorín, junto al camino horizontal.San Lorenzo de El Escorial(M)	20
137	Gm	Carretera de La Cabrera.Valdemanco(M)	24
138	Gm	Lado S túnel de Valdemanco.Valdemanco(M)	22

<u>Nº</u>	<u>Tipo</u>	<u>Localidad</u>	<u>pm B₂⁰₃</u>
139	Gf	Lado S túnel de Valdemanco.Valdemanco(M)	19
140	Gm	Lado N túnel de Valdemanco.Valdemanco(M)	20
141	A	Carretera Valdemanco-Bastarviejo.Valdemanco(M)	20
142	Gfa	Lado N túnel de Valdemanco.Valdemanco(M)	19
143	Gfa	Lado N túnel de Valdemanco.Valdemanco(M)	20
144	Gm	Lado S túnel de Valdemanco.Valdemanco(M)	22
145	Gfa	Lado S túnel de Valdemanco.Valdemanco(M)	21
146	Gm	Cruce cañada carretera Torrelaguna-La Cabrera.La Cabrera(M)	20
147	A	La Cabrera, trinchera km.60-61.La Cabrera(M)	22
148	Gm	Km.60-61 carretera de Francia. La Cabrera(M)	18
149	Gfa	Km.60-61 carretera de Francia. La Cabrera(M)	22
150	Gfa	Km.70.7 carretera de Francia.Desviación entre La Cabrera y Buitrago(M)	18
151	Gm	Km.60-61 carretera de Francia. La Cabrera(M)	19
152	Gf	Cerro de El Berrocal.Mérida(B)	23
153	Gf	Cerro de El Berrocal, junto al Guadiana.Mérida(B)	20
154	Gm	En el río Aljucén, junto a la Estación. Aljucén(B)	37

<u>Nº</u>	<u>Tipo</u>	<u>Localidad</u>	<u>ppm B_2O_3</u>
155	D	Afloramiento del límite N del Oligo-Aljucén(B)	45
156	A	Afloramiento de Las Eras, al E cerca del pueblo.Mirandilla(B)	22
157	A	La Garrovilla(B)	15
158	A	Manchón de Valdeterres.Valdeterres(B)	16
159	Gf	Manchón de El Berrocal.Mérida(B)	12
160	Gf	Los Arenales,km.109.2 carretera Cáceres-Mérida.Mirandilla(B)	15
161	Gf	Afloramiento de las Casas del Trasquilón, al SW del puertecillo Cáceres-Mérida(C)	233
162	Gm	Pozo del arroyo de la Dehesilla.Majadas(C)	45
163	Gf	Sierra de Sta.Cruz, cerca de Pto. de Sta.Cruz(C)	12
164	Gm	Km.270 carretera de Badajoz.Trujillo(C)	68
165	A	Proximidades del pueblo.Alburquerque(B)	7650
166	Gg	Proximidades del pueblo.Alburquerque(B)	97
167	Gm	Las Hilanderas.Alburquerque(B)	305
168	Gm	Carretera a Herrerueta.Alburquerque(B)	6850
169	Gf	Paredes(P)	< 10
170	Gn	Estrecho superior saltos del Sil.S.Esteban del Sil.Villar de Cerceda(O)	43

<u>Nº</u>	<u>Tipo</u>	<u>Localidad</u>	<u>ppm B_2O_3</u>
171	Gn	Estrechón de aguas abajo; 40-45 m sobre el río. S. Esteban del Sil. Villar de Cerrada(O)	31
172	Gg	Canal del Navea, inmediato a Pte. Viayo. Puebla de Trives(O)	22
173	Gm	1 km. al SO de Sta. Columba de Carnota(Muros)(Co)	1825
174	Gm	Km. 2.5 en Punta Rouxa. Muros(Co)	23
175	Gm	Caneliñas. Cée(CO)	12
176	Gm	Monte del Pindo. Outes(Co)	< 10
177	D	Km. 98 carretera Coruña-Muros, cerca de Suevos(Co)	12
178	Gm	Km. 100 de la anterior carretera(Co)	14
179	Gm	Km. 102.7 de la anterior carretera(Co)	255
180	P	Mte. Lucerna dos Siexos Blancos, al N de Muros(Co)	< 10
181	P	Río Mao, al N de Muros(Co)	33
182	D	Al O de S. Cristobal, 2 km al SO de Suevos(Co)	61
183	Gg	Km 43, empalme del Artés(Co)	22
184	Gmp	Castroverde(Lu)	13
185	Gm	Carretera Padrón a Puebla del Carami- nal, 100 m al S del pte. del río Té(P)	57

<u>Nº</u>	<u>Tipo</u>	<u>Localidad</u>	<u>ppm $\frac{B_2O_3}{2}$</u>
186	Gm	En el km.9.3 carretera Padrón-Pue- bla del Caramíal, 1km al O. Bejo(P)	15
187	Gf	Km.74.5 al E de Herbón(W)	15
188	Gm	Km.0.5 al E de Rial.Sta.Maria de Leire(P)	10
189	Gf	1 km. al S de Quintans(P)	14
190	Gf	Carrasqueira.Mte Xiabre.Villagarrofa(P)	21
191	A	Trinchera km.11.3, antes Pto.Galapagar. Galapagar(M)	18
192	Gm	Junto a la muestra anterior, Galapagar(M)	32
193	Gf	Cantera km 13.1 carretera El Escorial- Las Rozas.Galapagar(M)	22
194	Gm	Cantera km.16.4 carretera anterior. Galapagar(M)	27
195	Gm	Canteras km.16.4 carretera anterior. Galapagar(M)	22
196	Gm	Canteras km.16.4 carretera anterior. Galapagar(M)	21
197	Gf	Canteras km.16.4 carretera anterior. Galapagar(M)	20
198	Gm	Canteras km.16.4 carretera anterior. Galapagar(M)	22
199	Gf	Canteras km.16.4 carretera anterior. Galapagar(M)	21

<u>Nº</u>	<u>Tipo</u>	<u>Localidad</u>	<u>ppm B_2O_3</u>
200	Gn	Canteras km.16.4 carretera El Es- corial-Las Rozas.Galapagar(M)	20
201	A	Canteras km.16.4 carretera anterior. Galapagar(M)	19
202	Gn	Km.27.2 anterior carretera, cantera junto desviación a Estación.S.Lorenzo(M)	22
203	Gb	Gabarro en el granito anterior. San Lorenzo(M)	29
204	Gmp	Trinchera km.42.2 carretera de Fran- cia.El Molar(M)	28
205	Gmp	Junto a la anterior.El Molar(M)	33
206	Gn	Km.44.1 carretera de Francia.Pedre - suela(M)	1425
207	M	Antes túnel Venturada.Venturada(M)	350
208	M	Antes túnel Venturada,Venturada(M)	70
209	Gn	Canto Bermeo.Chozas de la Sierra(M)	16
210	A	Trinchera km.60 carretera de Francia. La Cabrera(M)	15
211	Gn	Frente a la Ermita de la Virgen del Valle.Toledo(T)	14
212	Gn	Junto a la anterior.Toledo(T)	19
213	Gn	Junto a las anteriores.Toledo(T)	20
214	Gn	Un poco antes de la Ermita de la Vir- gen del Valle.Toledo(T)	18

<u>Nº</u>	<u>Tipo</u>	<u>Localidad</u>	<u>ppm B_2O_3</u>
215	Gn	Un poco antes de la Ermita de la Virgen del Valle.Toledo(T)	21
216	Gn	Trinchera carretera antes Aº de la Degollada.Toledo(T)	24
217	Gn	Toledo(T)	17
218	Gn	Al N cerro La Encinilla.El Tiemblo(A)	21
219	Gf	Canteras del río Beceas.Hoyo de PinaresA	29
220	Gn	Canteras del arroyo de la Zarzuela. S. Bartolomé de Pinares(A)	23
221	Gg	Alto cuesta entre Fte.Merendilla y Fte. Navaltejar.Cebreros(A)	19
222	Gg	Las Cruceras,orilla S embalse del Alberche.El Tiemblo(A)	29
223	Gn	100 m. al N del pueblo.El Herradón(A)	19
224	Gn	Desembocadura río Gagnata en el río Alberche.El Tiemblo(A)	13
225	Gn	Valle del río Alberche.Pueblo Nuevo(A)	10
226	GG	Al NO de Lanchalozera, entre El Carrascal y Los Vadillos.Navalperal(A)	11
227	Gn	500 m al SO del Pueblo.Cebreros(A)	13
228	Gn	Cauce Aº Majalobos cerca confluencia río Beceas.Hoyo de Pinares(A)	11
229	Gg	Al. NO de San Martin de Valdeiglesias(A)	10

<u>Nº</u>	<u>Tipo</u>	<u>Localidad</u>	<u>km B₂U₃</u>
230	Gg	Monvento del Cerro de Guisando. San Martin de Valdeiglesias(A)	16
231	P	Prado próximo al cementerio.La Cañada(A)	10
232	P	Cruce carretera S.Bartolomé de Pinares-- Cebrenos y A ^s de la Pizarra.Cebrenos(A)	11
233	S	La Reguera, al N del río Alberche. Ce- breros(A)	10
234	D	Carretera La Cañada-Cebrenos, cerca de Prado Zarzal. La Cañada(A)	25
235	Gn	Cruce A ^s de las Aceos y F.C.La Cañada(A)	16
236	Gn	Km.99 F.C. Madrid-Avila.La Cañada(A)	22
237	Gn	Entre cerro de La Encinilla y llana de Cuatro Manos.Casillas(A)	42
238	Gn	Al S de La Herradura.S.Bartolomé de Pi- nares(A)	28
239	M	Subiendo al Palancar, cerca de la Gran Cañada.Navalperal(A)	10
240	S	Cruce camino Urraca Miguel carretera Hoyo de Pinares-Aldeavieja.Navalperal(A)	11
241	S	Junte a la anterior.Navalperal(A)	<10
242	G ₂	Canteras del arroyo de La Zarzuela .San Bartolomé de Pinares(A)	10
243	A	Cruce A ^s de la Pizarra carretera S.Bar- tolomé de Pinares-Cebrenos.Cebrenos(A)	20

<u>Nº</u>	<u>Tipo</u>	<u>Localidad</u>	<u>Dist. B.O.</u> <u>2-3</u>
244	A	Valle del río Gaxnata. Majada Honda. El Herradón(A)	< 10
245	Gf	Junto a la anterior. El Herradón(A)	49
246	Gf	Junto a la anterior. El Herradón(A)	210
247	Gf	Los Barrancos. Valle del río Gaxnata. El Herradón(A)	12
248	A	Escarabajosa, saliendo hacia Sotillo de La Adrada. Sta. María del Tiétar(A)	16
249	A	Nacimiento del Aº del Horcino. La Cañada(A)	< 10
250	A	Machoescolar, cerca cauce Aº Majalobos. Navalperal(A)	10
251	A	Junto a la anterior. Navalperal(A)	13
252	A	Majalrayo. Navalperal(A)	49
253	A	Cruce camino de El Escorial Aº de las Cerquillas. Navalperal(A)	388
254	A	Al N de Pte de la Venta, cerca km. 110 carretera S. Bartolomé-Cebreros. S. Bartolomé de Pinares(A)	8000
255	A	Entre Pte. Valcardo y ermita de Valdivieso. El Tiemblo(A)	19
256	Gf	Canteras del río Becas. Hoyo de Pinares(A)	23

<u>Nº</u>	<u>Tipo</u>	<u>Localidad</u>	<u>pm B₂₋₃</u>
257	A	Cerro de La Encinilla.Casillas(A)	31
258	Gn	Cruce Aº de los Aceos y F.C. La Cañada(A)	5800
259	Gn	Matavieja, próxima al Aº Majalobos. La Cañada(A)	1638
260	Gn	Hoz del Gato, al S de El Tiemblo(A)	29
261	Cu	Al S de El Tocón.El Tiemblo(A)	18
262	Gm	Pto. de las Eras de Villalba.Cebreros(A)	21
263	Gn	El Tiemblo(A)	1178
264	Gn	El Tiemblo(A)	96
265	M	Vértice geodésico de La Parra.El Tiemblo(A)	245
266	Gn	Aº de la Parra, entre Cabeza de la Parra y El Tiemblo.El Tiemblo(A)	215
267	Gm	Camino al Convento de Guisande, a la salida de ruinas.El Tiemblo(A)	25
268	Gm	Igual que la anterior, pero en la entrada de ruinas.El Tiemblo(A)	22
269	Gm	1 km. hacia La Adrada desde Sotillo de La Adrada(A)	22
270	Gm	Peña Encaramá.Castillejo de Martín Viejo(S)	26
271	Gnp	Huerta de la Pava.San Felices de los Gallegos(S)	27

<u>Nº</u>	<u>Tipo</u>	<u>Localidad</u>	<u>ppm B_2O_3</u>
272	Gm	Rivera de la Granja.San Felices de los Gallegos(S)	26
273	A	Martul(Lu)	20000
274	A	Martul(Lu)	90
275	Gm	Mina "Los Arroyanos".Linares(J)	37
276	Gf	Gerena(Sev)	28
277	An	Estación Galaroza.Jabugo(Hu)	46
278	Gn	Estación Galaroza.Jabugo(Hu)	31
279	Gm	A 40 m de profundidad.Las Hilanderas. Alburquerque(B)	293
280	Gm	Las Perdices.Albalá(C)	27
281	Gm	Las Perdices.Albalá(C)	31
282	Gm	Las Perdices.Albalá(C)	47
283	Gg	Manchón de Garrovillas.Zarzalamayor(C)	2188
284	Gg	Junto a la anterior.Zarza la Mayor(C)	3900
285	Gf	Trinchera carretera Galende-Ribadelago.Ribadelago(Z)	31
286	Gm	Mataelpino(Se)	<10
287	Gm	Canteras de el Ciguñuela.Segovia(Se)	20
288	Gm	Canteras del tfo Pintado.Segovia(Se)	25
289	Gm	Canteras de el Ciguñuela.Segovia(Se)	32
290	Gm	Inmediaciones de la fábrica de loza. Segovia(Se)	21

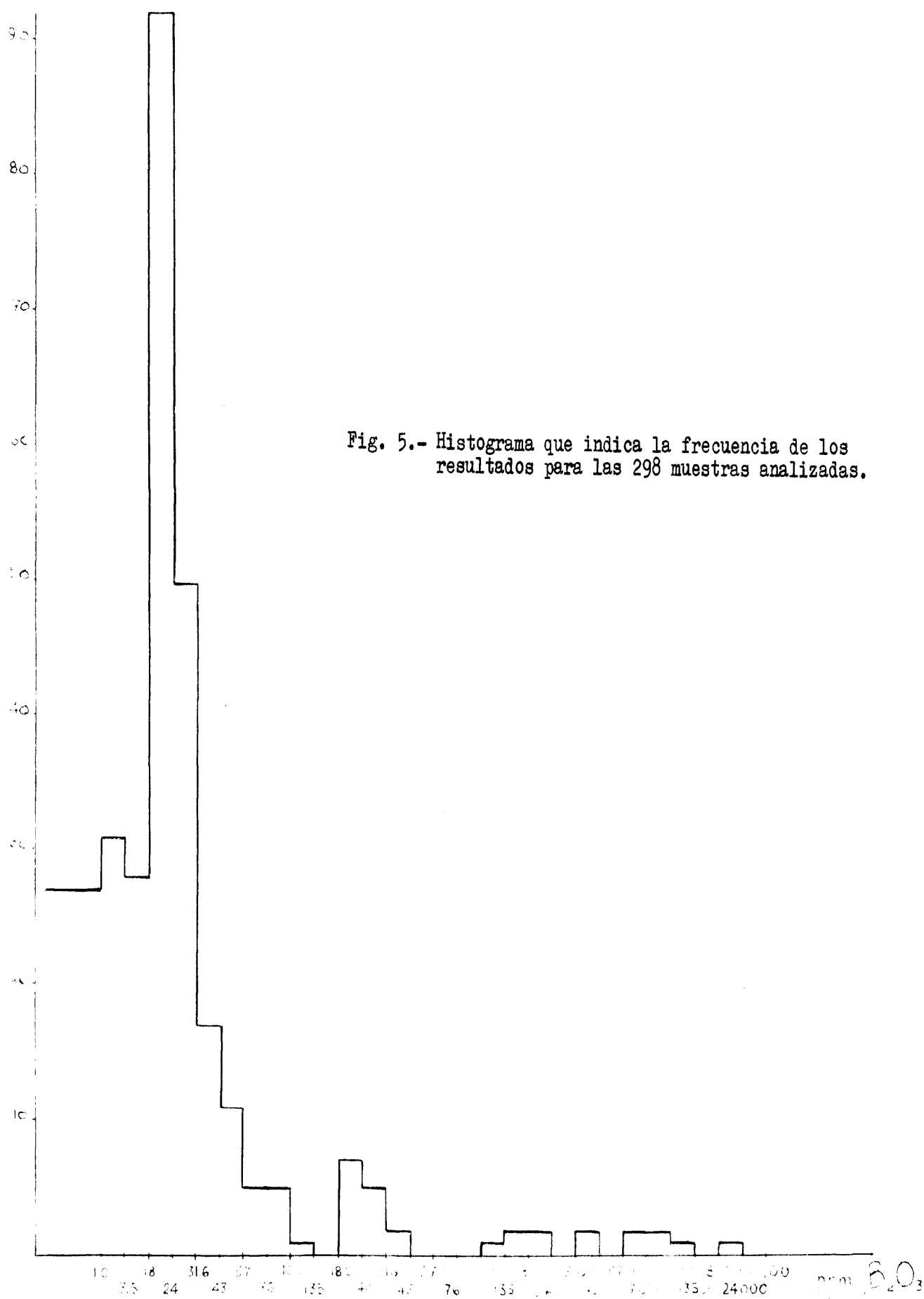
<u>Nº</u>	<u>Tip</u>	<u>Localidad</u>	<u>ppm B_2O_3</u>
291	Gm	En la derecha del camino del Aº de Tejadilla.Segovia(Se)	21
292	Gm	Entre el cuartel de la Guardia Civil y el pueblo.Otero de Herreros(Se)	24
293	Gf	Canteras de el Ciguñuela.Segovia(Se)	23
294	Gm	En el Eresma junto a la fábrica de lo- za.Segovia(Se)	32
295	Gm	100 m antes del segundo puente del Ci- guñuela.Segovia(Se)	23
296	Gm	Frente a Magullo.Segovia(Se)	24
297	Gf	Canteras del Sorreguil, junto al Cigu- ñuela.Segovia(Se)	23
298	Gf	Cantera entre el km. 4 y Veledez.Se- govia(Se)	38

- - - - -

Las abreviaturas correspondientes a las pro-
vincias a que pertenecen los términos municipales en
la localización de las muestras son:

- A - Avila
- B - Badajoz
- Ba - Barcelona
- C - Cáceres
- Co - Coruña

G - Gerona
H - Huesca
Hu - Huelva
L - Lérida
Lu - Lugo
M - Madrid
O - Orense
P - Pontevedra
S - Salamanca
Se - Segovia
T - Toledo



Con los valores correspondientes al contenido medio de las muestras que figuran en la tabla anterior se ha calculado la distribución de frecuencia de los 298 ejemplares analizados, quedando representada gráficamente la misma mediante histograma (fig 5).

Como se puede observar existe una agrupación de valores correspondiente al intervalo que tiene como marca de clase 21 ppm B_2O_3 la mayor frecuencia de casos con una dispersión hacia valores más altos.

Seguidamente se vé cual es el contenido más frecuente correspondiente a cada uno de los tipos de rocas que han sido objeto de determinación.

Las rocas granitoideas, granitos y algunas sienitas, presentan un contenido alrededor de 20 ppm, lo que les acerca a los granitos japoneses, no los Kitakami, para los cuales Okada (70) da un contenido medio de 20-27 ppm B_2O_3 .

En el histograma que corresponde a los granitos (fig.5) se puede ver que existe un máximo de frecuencia que corresponde aproximadamente a 20 ppm y un mínimo en el intervalo 76 - 100 ppm y una dispersión hacia los contenidos superiores a 1000 ppm con los granitos de grano grueso. A esta especie de granitos

y a la variedad de dos micas pertenecen los ejemplares con los números 168 - 173 - 283 y 284 con los contenidos de 6850 - 1825 - 2188 y 3900 respectivamente.

Por todo lo anteriormente dicho se comprende la imposibilidad de considerar el total de las rocas granitoideas analizadas como una sola población estadística puesto que los valores de contenido oscilan desde menos de 10 ppm hasta aquellos con un contenido superior a 1000 ppm B_2O_3 .

Con esa variación de valores se podría hablar de dos poblaciones graníticas, una de ellas con un contenido bajo, normal en las rocas eruptivas ácidas, y otra cuyo contenido es alto, semejándose y aun superando a las rocas básicas en su concentración en boro.

A la primera de esas poblaciones corresponden los términos más ácidos de la serie granítica, incluyen de en la misma las sienitas, con un contenido alrededor de 20 ppm y aun menos semejante al de los granitos alcalinos. El contenido se hace más elevado al aumentar la proporción de elementos féuicos (31 - 43 ppm).

En las muestras de pórfidos se han encontrado valores muy semejantes a los granitos encajantes. En dos o tres casos el contenido de los pórfidos ofrece unas particularidades que sería de desear estudiarlas

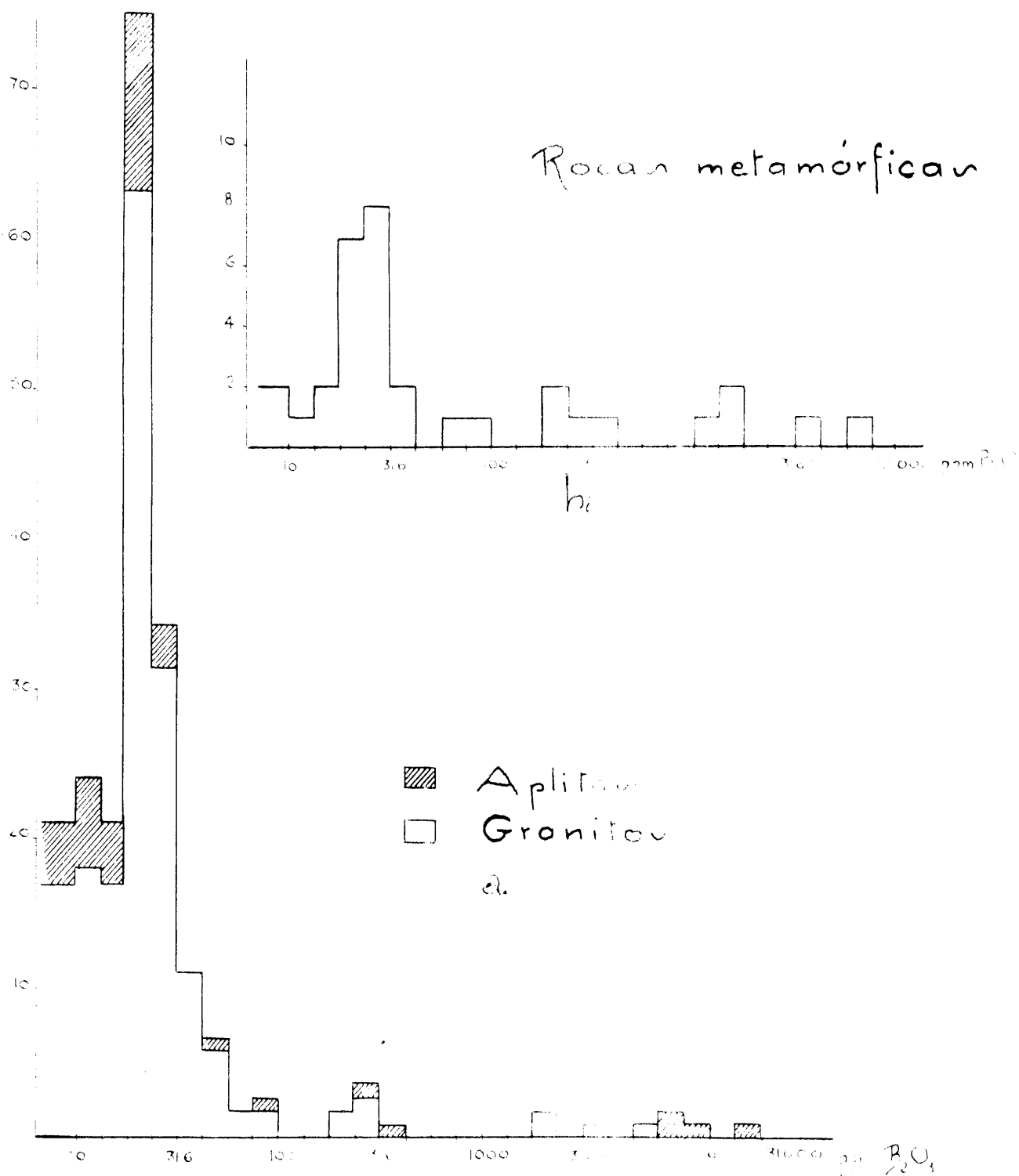


Fig. 6 a/-.- Histograma indicando la frecuencia de resultados para los ejemplares de granitos y aplitas.

b/-.- Frecuencia de valores para rocas metamórficas.

más a fondo y en mayor número de casos para poder afirmar algo. Los pórfidos en filones que atraviesan esquitos presentan ya un contenido más elevado (33 ppm), así como los dioríticos ya con un valor semejante a las rocas básicas (57 ppm B_2O_3), (fig. 7a)

La mayoría de las aplitas analizadas tienen 20 ppm, no obstante existen cuatro ejemplares (Nº 50 - 65 - 165 y 273) con altísima concentración en boro y otros son pobrísimos con un contenido inferior al límite de sensibilidad (Nº 18 - 44 - 244 y 249). Se podría indicar que salvo aquellas turmaliníferas, como consecuencia de sus carácter ácido presentan en general un contenido bajo, (fig. 6a)

Las determinaciones de boro en tres ejemplares pegmatíticos dan el siguiente contenido

<u>Muestra nº</u>	<u>ppm B_2O_3</u>
48	30
49	43
90	23

apreciándose la dificultad de sus análisis como consecuencia de la heterogeneidad de sus constituyentes que exige grandísimas cantidades de muestra para que el polvo obtenido se pueda considerar representativo del total de aquélla.

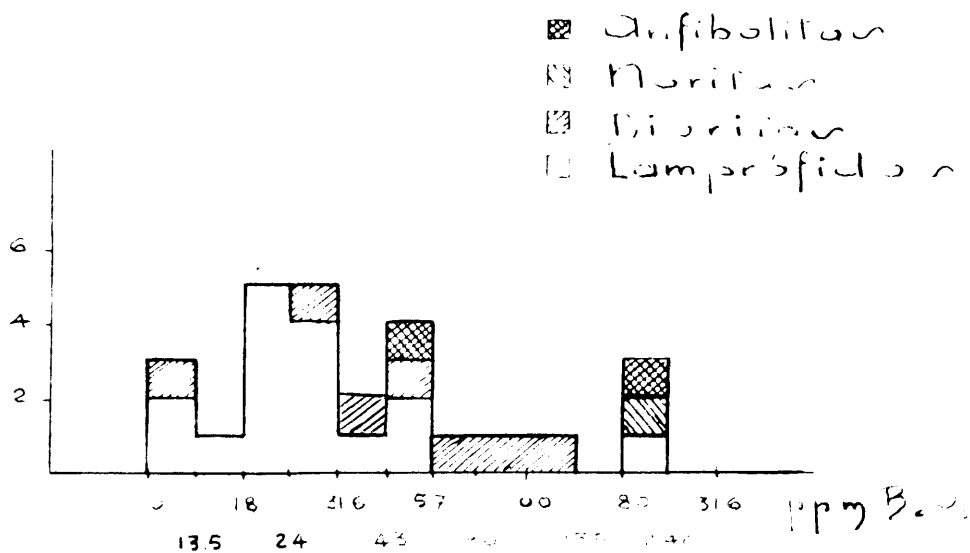
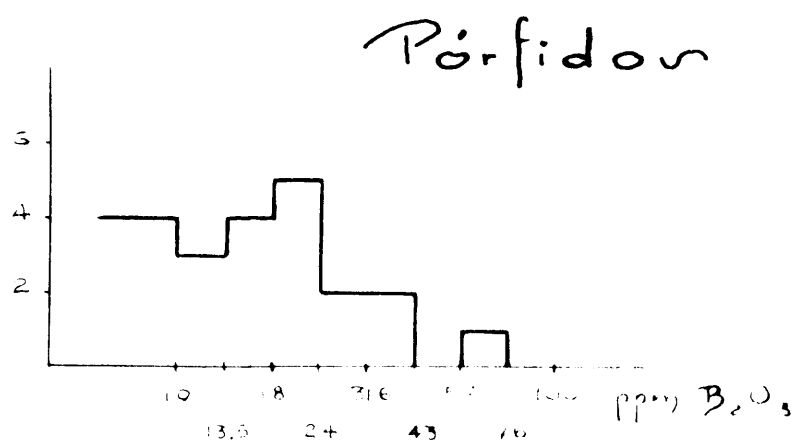


Fig. 7 a/.- Histograma de frecuencia de los resultados para las muestras porfídicas.

b/.- Como arriba para los ejemplares de rocas básicas.

Dentro del grupo que se podría considerar como de rocas básicas se ha determinado el contenido en boro de dieciséis ejemplares de lamprófidos, representando las intrusiones de carácter básico en los batolitos graníticos de la provincia de Gerona y en la Cordillera Central. Los análisis dan unos valores más frecuentes comprendidos entre 18 y 32 ppm B_2O_3 con una disposición bastante simétrica respecto al valor central de 24 ppm como se puede apreciar en el correspondiente histograma (fig. 7b)

En el mismo histograma (fig. 7b) se han incluido los valores pertenecientes a los ejemplares de dioritas, que presentan como se puede apreciar valores, en general, superiores a los de los lamprófidos y poco concentrados presentándose dispersos en un amplio intervalo. La muestra nº 177 presenta con sus 12 ppm B_2O_3 un contenido un poco extraño dentro de este tipo de rocas.

También se han incluido en este grupo de rocas los análisis de dos anfibolitas (Nº 109 y 277) con 46 y 195 ppm B_2O_3 de contenido.

El ejemplar nº 71 corresponde a una norita procedente de la región pirenaica presenta un contenido, 193 ppm, muy semejante a la anfibolita con el nº

109 tomada en la Cordillera Central.

Finalmente quedan las rocas metamórficas de las que se han analizado 33 ejemplares. Muestran como contenido más frecuente de 18 - 32 ppm B_2O_3 (fig.5) con algunas muestras de contenido superior a 1000 ppm que corresponden, por lo general, a micacitas lo que quizá se pudiese atribuir a que éstas han sufrido un metamorfismo menos intenso que los gneis.

Sería muy interesante para poder llegar a conclusiones, sin temor a equivocación, sobre la distribución de boro en los anteriores tipos de rocas que se continuase esta labor de determinación espectrográfica de este elemento en gran escala y por regiones realizando abundantes análisis de las rocas representadas en las mismas.

3.- Distribución regional.

A- Rocas de Galicia

Es en esta región donde el granito ocupa una mayor extensión, si bien en algunas zonas queda interrumpido por terrenos estratocristalinos con sus variadas rocas gneísicas y de rocas afines a las que acompañan otras, más o menos básicas, como por ejemplo dioritas, aunque algunos autores no consideren muchas de ellas como tales rocas.

De esta gran mancha galaica se extienden hacia el E ramas que penetran en las provincias de Zamora y Salamanca. En la primera de esas provincias se encuentran pequeñas manchas graníticas, situadas al O de Puebla de Sanabria, anejas al núcleo de la sierra Segundera en cuya base y borde occidental se tomaron las muestras procedentes de esa provincia.

El granito gallego por su composición mineralógica puede pertenecer a los dos tipos principales, es decir al común y al de dos micas. Estos últimos existen de manera predominante en Pontevedra, perteneciendo

a ese tipo todas las muestras, menos una, en las que se han hecho las determinaciones de boro.

También se encuentran en Galicia otras variedades de granito, por ejemplo, son muy frecuentes los porfíricos así como los gneísicos, estos últimos siempre en relación con rocas francamente gneísicas sirviendo de elemento de transición entre éstas y el granito.

En esta región Mallada no cita aplitas a pesar de que existen y en cantidad, debido a que han sido confundidas con granitos describiéndolas como granitos fino granudos o microgranitos. Así Barrois en su trabajo "Investigaciones sobre los terrenos antiguos de Asturias y Galicia" (6) al referirse al granito que existe en Boal dice que se parece a la granulita de Michel Levy, siendo ésta equivalente a una aplita y cita aplitas en numerosos puntos de Galicia.

Referente a las rocas granitoides básicas, como dioritas, existen diferencias de opinión sobre ellas pues mientras unos sostienen que se trata de verdaderas dioritas otros afirman que son granitos, como por ejemplo ocurre con la que existe en la Punta de la Estaca de Vares a la que Scholtz primero y H. Sampa-
(76)
yo después consideraron granito y Parga Pondal en una

nota titulada "Estudio petroquímico de la diorita cuarcífera de la Estaca de Vares" la describe como diorita. Al tener que analizar un ejemplar procedente de dicha localidad se ha comprobado que es una tonalita.

T A B L A XXIX

=====

GRANITOS

Nº		ppm B ₂ O ₃
12	Granito de dos micas de grano fino biotita predominante, en contacto con gneis. Ribadelago (Zamora).	44
285	Granito de grano fino, biotita muy abundante. Ribadelago (Zamora).	31
169	Granito de grano fino biotítico con algo de muscovita. Paredes (Pontevedra).	< 10
185	Granito de dos micas, grano medio algo orientado. Rianxo (Pontevedra).	57
186	Granito de dos micas orientado. Algo alterado. Bejo (Pontevedra).	15
187	Granito de grano fino de dos micas. Herbón (Pontevedra).	15

Nº	ppm B_2O_3
188 Granito de dos micas, algo orientado. Al E de Rial en Santa María de Leiro (Pontevedra).	< 10
189 Granito fino de dos micas, algo orientado. Quintana (Pontevedra).	14
190 Granito de dos micas con predominio de biotita, de grano fino. Carrasqueira (Pontevedra).	21
173 Granito de dos micas, predominando la biotita, algo orientado, de grano medio. Sta. Columba de Carnota (Pontevedra).	1.825
174 Granito de dos micas, grano medio, algo orientado. Muros (Coruña).	23
175 Granito biotítico. Caneliñas (Coruña).	12
176 Granito biotítico del Monte del Pindo (Coruña).	< 10
178 Granito gneísico glandular de dos micas. (Coruña).	14
179 Granito de grano medio con dos micas. Alto de Estivadas (Coruña).	255

Nº	ppm B ₂ O ₃
183 Granito biotítico de grano grueso. Artés (Coruña).	22
184 Granito biotítico de grano medio, algo porfídico. Castroverde (Lugo).	13
170 Granito gneísico de dos micas. San Esteban del Sil (Orense).	43
171 Granito de dos micas algo orientado. San Esteban del Sil (Orense).	31
172 Granito biotítico, algo de muscovita, de grano grueso algo orientado. Puebla de Trives (Orense).	22
270 Granito biotítico de grano medio. Castillejo de Martín Viejo (Salamanca).	26
271 Granito de grano medio biotítico con fenocristales. San Felices de los Gallegos (Salamanca).	27
272 Granito biotítico de grano medio. San Felices de los Gallegos (Salamanca).	26

Como se vé en los datos que figuran en la anterior tabla los valores más frecuentes corresponden a un contenido que oscila de 13 a 24 ppm B_2O_3 .

Se observa así mismo que los contenidos más elevados se presentan en los granitos de dos micas (Núms. 173 - 179 - 185 - 12) y dentro de ellos son más ricos en boro aquellos de grano grueso y medio aunque por ejemplo se encuentra un valor de un contenido inferior al límite de sensibilidad que no tiene clara explicación.

La tendencia bastante frecuente que tienen los granitos de grano fino a ser relativamente ricos en boro, cuándo presentan un carácter básico, también parece confirmarse en esta región porque después de los granitos de dos micas son ellos los que presentan una mayor concentración.

Respecto a los otros tipos de rocas presentes en esta región y de las que se han hecho determinaciones espectrográficas de su contenido en boro aparecen los valores obtenidos en la siguiente tabla (Tabla XXX), donde quedan agrupados todos los tipos al no ser su número elevado.

T A B L A X X X

=====

Nº	ppm B ₂ O ₃
<hr/>	
273 Aplita con nódulos de turmalina. Martul (Lugo).	20.000
274 Aplita en la que no se observan a simple vista cristales de turmalina. Martul (Lugo).	90
<hr/>	
11 Diorita anfibólica. Ribadella- go (Zamora).	120
177 Diorita biotítica porfiroide que forma grandes penedos so- bre el terreno. Suevos (Coruña).	12
182 Diorita biotítica con mucha hornblenda. San Cristóbal (Co- ruña).	61
62 Tonalita (cuarzodiorita) Punta de la Estaca de Vares (Coruña).	36
<hr/>	
180 Pórfido granítico con hornblen- da. Monte Lucerna dos Seixos blancos. (Coruña).	<10
181 Pórfido granítico que forma una	

Nº	ppm. B_2O_3
gran intrusión en la formación de esquistos y granito gneísico. Al N de Muros (Coruña).	33

Los pórfidos por lo general suelen presentar un contenido bastante semejante a los granitos, es decir alrededor de 20 ppm y aún menos; el número 181 presenta 33 ppm posiblemente más de acuerdo con los próximos esquistos que con el granito gneísico con un bajo contenido de dicho elemento (14 ppm B_2O_3).

El elevadísimo contenido, aun tratándose de aplitas, del ejemplar nºs. 273, indica una roca francamente turmalinífera con gran cantidad de boro disperso pues se ha procurado eliminar en la trituración previa de la muestra la turmalina con ayuda de un binocular, como lo demuestra el contenido de otro fragmento que estaba desprovisto de cristálitos de aquel mineral.

Como se desprende de la tabla nº XXI, viendo los valores correspondientes a rocas dioríticas, el mayor contenido corresponde como era de esperar a

la diorita anfibólica (nº 11) dada su mayor basicidad y el más pequeño al nº 177, diorita biotítica porfiroide, con un carácter más ácido. La nº 182 presenta 61 ppm B_2O_3 , contenido que posiblemente sea motivado por la abundancia de hornblenda (Parga Pondal-comunicación personal).

El ejemplar nº 62 es una cuarzo diorita (tonalita) puesto que el cuarzo está presente en más de un 5% y la proporción ort/plag es menor de 0.6%. No habiéndose observado en sección transparente ningún mineral de boro se podría atribuir la concentración de dicho elemento a su presencia como elemento disperso en otros minerales tales como la biotita y sobre todo en la hornblenda.

B- Rocas graníticas de Cataluña

El granito, que forma pequeñas manchas en las cuatro provincias catalanas, ocupa la mayor extensión en las de Gerona y Barcelona dejando aparte la zona pirenaica.

En la primera de las provincias citadas, además de la amplia zona granítica, existen otras dos situadas ambas al Norte. Una de ellas, es la que forma parte del Alto Ampurdán y Pirineos Orientales con un pequeño asomo en la costa (Cabo de Creus); otra es la de la Cerdaña que enlazándose con la mancha de Andorra penetra en la provincia de Lérida.

La mayoría de las muestras que han sido objeto de análisis, proceden de la zona granítica que ocupa una amplia extensión en la provincia de Gerona, concretamente de la Costa Brava, y del manchón granítico que en la parte nororiental de Barcelona ocupa la comarca de las Guillerias.

El granito integrante de estas manchas catalanas es, por lo general, de grano medio existiendo multitud de variedades caracterizadas casi siempre por diferencias de grano y textura y no por grandes variaciones en la composición.

En la Costa Brava, que es el borde oriental de la Cordillera Costera Catalana, se pueden distinguir cua-

tro tipos diferentes de granito, los cuales en su conjunto constituyen el basamento de la formación paleozoica que es aquella cordillera.

De esos tipos, el más frecuente es de grano grueso y muchas veces porfídico, sobre todo el que se encuentra en contacto con unas micacitas que son el paso a granito de las formaciones sedimentarias. Alternando con ese granito porfiroblástico se encuentran granito aplítico o aplítico pegmatítico. Los otros dos tipos graníticos son un granito normal y otro grano diorítico.

De los anteriores tipos de granitos se puede decir, en general, que los de la zona de Fornells y Aiguablava se caracterizan además de por su color rosado por la escasez de biotita y por ser más silíceos que los procedentes de Palamós, ricos en biotita, porfiroblástico y de color grisáceo. (San Miguel Arribas -93).

En la zona del Montseny existen los dos tipos: grano grueso, color rosado y pobre en biotita unos y de grano medio y ricos en biotitas, es decir más básicos, otros.

Más variados son los granitos de la provincia de Lérida, en dónde se encuentran, en pequeña extensión de terreno, granitos de grano medio normales, granitos de grano grueso y porfídicos (pero no con fenocristales tan grandes como los de la Costa Brava) y granitos anfibólicos.

Se han unido a los ejemplares de Cataluña, dos procedentes de la provincia de Huesca (nº67-68), uno de ellos granito, y otro un pórfido diorítico, además de que por pertenecer a la masa granítica pirenaica axial no serán muy diferentes de los de Lérida, porque no presentaban a simple vista ninguna variación y las determinaciones de su contenido en boro no acusan ninguna diferencia con los de la región catalana.

Los pórfidos granitos están presentes, aunque no muy abundantemente, en la mancha granítica de la Costa Brava. En las Guillerías y el Montseny sí son abundantes constituyendo diques, algunas veces de gran potencia, que cortan los granitos. En la primera de las dos comarcas citadas pueden ser de dos tipos: microaplíticos o micropegmatíticos y graníticos típicos; los primeros presentan una coloración rojiza, mientras los segundos dan el color gris típico.

Los granitos del batolito granítico de Panticosa, Alastrue, según Almela y Rios (3) son anfibólicos de grano medio. En El Escalar, de donde procede la muestra nº67, afirman también que el granito es de grano fino con ortosa y biotita a la que en algunos sitios acompaña un anfíbol.

Los anteriores autores (3) citan en el macizo granítico de Panticosa abundantes diques y filones de pórfidos dioríticos y anfibólicos.

Respecto a las rocas filonianas ácidas, aplíticas, constituyen numerosos diques que recortan al granito, están casi desprovistas de mica y son más o menos turmaliníferas.

En la Costa Brava, pueden ser de grano fino, medio o grueso, componiéndose esencialmente de cuarzo, feldespato (ortosa, oligoclasa y microclina), biotita, granate, turmalina y apatito (San Miguel de la Cámara -95). Existen también algunas porfídicas.

Este tipo de roca es también muy abundante en las Guillerías y el Montseny, así como las pegmatitas.

Finalmente los lamprófidos de Cataluña, concretamente los de la Costa Brava que es de donde proceden las muestras analizadas, forman diques de potencia variable, pero no superior a 2 m. y muchas veces dem menos de un metro, que atraviesan los granitos cortando las aplitas, lo que parecería indicar que son las más modernas rocas de esa zona (San Miguel de la Cámara -95). San Miguel Arribas (92) los considera basaltos posteriormente granitizados y los sitúa entre Cámbrico y Silúrico.

Pueden ser de tres tipos: muy feldespáticos de grano fino y no muy oscuros unos; otros muy anfibólicos de grano medio o fino, más básicos y por tanto más oscuros y los últimos de grano más grueso, de composición intermedia entre los anteriores, feldespáticos y ácidos (92).

Zirkel, citado por Calderón (12), da el granito finamente granudo de la zona de El Escalar como turmalinífero; no obstante la muestra no lo acusa, pues da un contenido bajo, el normal en los granitos no turmaliníferos. El no disponer de más muestras de esta zona no permite afirmar de una manera rotunda lo anterior..

T A B L A XXXI

GRANITOS

Nº	ppm B $\begin{smallmatrix} 0 \\ 2 \end{smallmatrix}$ 3
67 Granito de grano fino biotítico El Escalar. Panticosa (Huesca)	20
69 Granito biotítico de grano medio. Valle del Segre. Seo de Urgen (Lérida)	20
72 Granito muscovítico de grano medio. Bosost (Lérida)	20
73 Granito muscovítico grano fino. Bosost (Lé- rida)	24
75 Granito biotítico de grano medio. Hostalrichs (Gerona)	14
76 Granito biotítico de grano medio. Hostalrichs (Gerona)	13

Nº	ppm B_2O_3
78 Granite aplítico pobre en biotita.Fornells (Gerona)	24
79 Granite normal de grano medio.Fornells (Gerona)	31
80 Granite de grano fino aplítico.Fornells (Gerona)	23
85 Granite biotítico en contacto con lampréfido.Aiguablava (Gerona)	22
86 Granite de grano medio biotítico.Aigua - blava (Gerona)	22
87 Granite biotítico, grano algo grueso.Aiguablava (Gerona)	22
88 Granite rico en biotita porfiroblástico.Palamós (Gerona)	24
89 Granite biotítico.Palamós (Gerona)	27
91 Granite porfiroblástico.Palamós (Gerona)	23
93 Granite normal de grano fino.S.Andrés de Baneells (Barcelona)	24
97 Granite de grano fino, biotita escasa.S.Andrés de Baneells (Barcelona)	12
98 Granite de grano fino bastante ácido.S.Andrés de Baneells (Barcelona)	11

Los granitos, como se vé en la tabla XXXI, presentan valores bastantes homogéneos y relativamente altos con la excepción de los n.ºs. 97 y 98, granitos normales de grano fino que dan los contenidos menores. Es de observar que en estos granitos, por lo general, se dan valores extremos es decir presentan concentraciones elevadísimas o alrededor de 20 ppm B_2O_3 , al menos que tengan un carácter básico y entonces pueden dar contenidos intermedios.

T A B L A XXXII

Nº	ppm B_2O_3
81 Aplita intercalada en granito porfídico. Fornelles (Gerona).	21
95 Aplita en dique que atraviesa un granito normal. San Andrés de Bancells (Barcelona).	13
96 Aplita en granito normal. San Andrés de Bancells (Barcelona).	12
99 Aplita en granito normal. San Andrés de Bancells (Barcelona).	12
90 Pegmatita granatífera. Punta del Faro. Palamós (Gerona).	23

Los valores presentados por las rocas aplíticas de esta zona son los normales en este tipo de rocas ácidas por lo general, en el caso de no ser turba-miníferas, inferiores a 20 ppm B_2O_3 .

Con un solo valor para pegmatitas no se puede afirmar nada salvo que este ejemplar tiene un contenido frecuente en dichas rocas al menos que al igual de las pegmatitas del área metamórfica del núcleo anticlinal de Honrubia (96) tuvieran su origen en sedimentos arcillosos que como se ha comentado anteriormente son muy ricos en boro.

T A B L A XXXIII

Nº		ppm B O
		<u>2 3</u>
68	Pórfido granítico. Panticosa (Huesca)	29
70	Pórfido granítico. Seo de Urgel (Lérida)	42
94	Pórfido granítico. S. Andrés de B. - cells (Barcelona)	13

T A B L A XXXIV

<u>Nº</u>	<u>ppm B₂O₃</u>
<u>7</u>	
74 Lamprófido.Hostalricha (Gerona)	31
77 Lamprófido.Fornelles(Gerona)	20
82 Lamprófido.Cabo de Creus(Gerona)	23
83 Lamprófido tipo espessartítico.Aigua- blava (Gerona)	55
84 Camptonita.Aiguablava (Gerona)	49
92 Lamprófido.Palamós (Gerona)	180
-----	-----
71 Norita. Pont del Rus (Lérida)	193

Los ejemplares con nº 83 y 84 corresponden a dos tipos lamprófíricos diferentes. El primero constituye diques casi verticales, más o menos ramificados, y pertenece al tipo espessartítico; el nº 84 es una camptonita y se encuentra formando un dique horizontal. Los dos han sido descritos y estudiados por San Miguel Arribas (92).

Respecto a los contenidos en boro de los mismos son bastante homogéneos, quizá un poco más alto el primero como correspondiente a una roca que en los valores de Niggli (92) presenta un valor fm más elevado.

Las muestras con nº 74 , 77 y 82 dan valores normales en este tipo de rocas así como la nº 92 con sus 180 ppm B_2O_3 , valor quizá un poco alto, pertenece - siendo este último ejemplar al grupo de los lampré - fidos muy anfibólicos.

El último ejemplar que figura en la tabla con el nº 71 es una norita de la provincia de Lérida, donde por cierto no ha sido citada en la bibliografía dicho tipo de roca. Dicha muestra procede de la colección general del Museo de Ciencias Naturales de Madrid y ha sido recogida por Faura y S ans. Curioso es que figura clasificada como sienita.

Referente al contenido en boro de este tipo de rocas solamente Sahama (89) hace mención del mismo en cinco ejemplares en dos de los cuales da 0.001 % B_2O_3 , indicando que los miembros noríticos más , básicos de la formación de granulitas pueden contener más boro que las granulitas ácidas.

En el presente caso no se puede afirmar categóricamente nada por ser único el ejemplar analizado, no obstante es de señalar la gran diferencia que existe entre el valor dado por Sahama (89) y el hallado para la muestra analizada en el presente trabajo. (193 ppm B_2O_3).

C- Rocas de Extremadura

Los afloramientos de la zona SO de la Península que comprende Extremadura y Andalucía, es decir la llamada por Mallada " grupo Bético - Extremeño ", no alcanzan la extensión que en el NO y se disponen más o menos formando bandas alargadas con dirección aproximada NO - SE, dispuestas entre terrenos cámbricos y silúricos o bien forman pequeños asomos.

A la mayor y más septentrional de esas zonas pertenecen las muestras procedentes de Zarza la Mayor, (nº 283 - 284).

De la mancha en que se halla situada Mérida se han tomado la totalidad de muestras graníticas de grano fino.

En el llamado por Hernández-Pacheco, F. (39) "segmento medio de las sierras centrales de Extremadura", manchón granítico que ocupa una superficie de E a O bastante mayor de la que figura en el antiguo mapa 1 : 400 000, en el 1 : 1 000 000 del Instituto Geológico y Minero y aun en trabajos más recientes según Ramírez y Ramírez (82) proceden las muestras de Albalá (Nº 280 - 281 - 282), Miajadas (Nº 162) y Pto. de Santa Cruz (Nº 163).

En esta región extremeña el tipo de granito varía bastante de unas manchas a otras y aun dentro de la misma, pero en general se caracteriza por ser más ácido que el de otras regiones y muy rico en feldespato. Según algunos autores en esta región predominan los granitos muscovíticos siendo de color blanco amarillento o rosado, no obstante todas las muestras, menos una, procedentes de casi todas las manchas son biotíticos o de dos micas.

El granito común o biotítico de muchas localidades de esta región le describe Macpherson (58) como compuesto de feldespatos (ortosa y oligoclasa), biotita y cuarzo que rellena los espacios existentes entre los dos primeros elementos.

Un tipo de granito muy ácido en esta región es el perteneciente a la mancha en que se halla situado Albarquerque donde dominan los de tipo aplítico de grano fino; a pesar de ello las muestras que de dicha zona han sido analizadas, cuatro, son de grano medio o grueso.

En las manchas graníticas extremeñas pocos autores citan aplitas a pesar de los trabajos que ha realizado por ejemplo Gonzalo Tarín en la provincia

de Badajoz. La mayoría de ellos, entre ellos Mallada, las han tomado por granitos describiéndolas como granitos fine granudos o microgranitos.

T A B L A XXXV

GRANITOS

Nº		ppm B₂O₃
64	Granito biotítico de grano medio.Val- detorres (Badajoz)	26
152	Granito biotítico de grano fino.Mérida (Badajoz)	23
153	Granito biotítico de grano fino.Mérida (Badajoz)	20
154	Granito biotítico de grano medio.Aljucén (Badajoz)	37
159	Granito biotítico de grano fino pobre en biotita.Mérida (Badajoz)	12
160	Granito biotítico de grano fino, algo de muscovita.Mirandilla (Badajoz)	15
161	Granito de grano fino bastante básico. (Cáceres)	233
162	Granito de grano medio biotítico.Miaja- das (Cáceres)	45

No	ppm B_2O_3
163 Granite biotítico de grano fino.Pto. Sta.Cruz (Cáceres)	12
164 Granite normal de grano medio, muy al- terado.Trujillo (Cáceres)	68
166 Granite biotítico de grano grueso.Albur- querque (Badajoz)	97
167 Granite de grano medio biotítico.Albur - querque (Badajoz)	305
168 Granite de grano grueso de dos micas, bio- tita preponderante, algo alterado.Albur - querque (Badajoz)	6850
279 Granite de grano grueso de dos micas con biotita preponderante, en pared mina a 40 m de profundidad.Alburquerque(Badajoz)	293
280 Granite de grano grueso de dos micas.Alba- lá (Cáceres)	27
281 Granite de grano grueso muscovítico.Alba- lá (Cáceres)	31
282 Granite de dos micas de grano medio.Alba- lá (Cáceres)	47
283 Granite grano grueso dos micas.Zarza la Mayor (Cáceres)	2188

Nº	ppm B_2O_3
284 Granite de grano grueso de dos micas, biotita preponderante. Zarza la Mayor. (Cáceres)	3900
275 Granite biotítico de grano medio. Rocca encajante de un filón metalífero. Linares (Jaen)	37
111 Granite de grano fino normal. Linares (Jaen)	< 10
276 Granite de grano fino biotítico, en diques que cortan estratos cambrianos. Gerana (Sevilla)	28

Como se ve de los datos que figuran en la tabla anterior los granitos de esta región presentan un contenido bastante elevado cosa que en principio no parece estar de acuerdo con el carácter ácido que dan varios autores. La mayor frecuencia de casos corresponde al intervalo que tiene como marca de clase 28 ppm B_2O_3 .

Los contenidos más elevados dentro de las muestras graníticas analizadas corresponden a las dos muestras de Zarza la Mayor (Nº 283 - 284) y a las de

la mancha de Albuquerque (Nº 167 - 168 - 279). Los procedentes de la primera de las localidades son de grano grueso y de dos micas dando una concentración elevada, ma de boro aunque macroscópicamente no presentan néda - los ni aun cristales de turmalina; tambien el nº 168 es de grano grueso y de dos micas con biotita preponderante. Se por todo lo anterior que existe una marcada semejanza entre los granitos de esta region extremeña y los de Galicia puesto que tambien es ésta los mayores contenidos correspondían a los granitos de grano grueso y de dos micas. De los números citados en primer lugar únicamente la muestra correspondiente al nº 167 es de grano medio aunque tambien de dos micas; tampoco presenta turmalina visible.

Los ejemplares graníticos de grano fino (Nº 152 - 153 - 159 - 160 - 161 - 163) son los de contenido más bajo dentro de los granitos de esta región con la única excepción del nº 161 que presenta un carácter marcadamente básico.

A continuación en la tabla XXXVI figuran los valores correspondientes a las rocas filonianas ácidas donde se puede apreciar que los contenidos son muy diferentes.

T A B L A XXXVI

APLITAS

Nº	ppm B₂O₃
65 Aplita en dique que corta el granito nº 154. Aljucén (Badajoz)	10625
156 Aplita. Mirandilla (Badajoz)	22
157 Aplita. La Garrovilla (Badajoz)	15
158 Aplita; en granito nº 64. Valdetorres (Badajoz)	16
165 Aplita, filones que cortan el granito de grano grueso nº 166. Albuquerque (Badajoz)	7650

Ninguno de los ejemplares aplíticos en que se han hecho determinaciones de boro presentaban a simple vista cristales de turmalina por lo que no siendo heterogéneas en la distribución de sus elementos no existe justificación fácil para la diversidad de valores.

Los ejemplares con los números 156, 157 y 158 presentan unos contenidos bastante frecuente en tales tipo de rocas. La muestra con el nº 165 presenta una concentración en boro bastante elevada, pero no es de

extrañar puesto que procede de una zona en la que los granitos dan contenidos elevadísimos cosa que quizá fuese explicable atendiendo a su origen.

Para terminar con el contenido en boro de los diversos tipos de rocas de esta región de Extremadura queda citar los de las rocas básicas, que como se puede apreciar en la Tabla XXXVII son bastante homogéneos y confirman, dentro de la escasez de datos al ser sólo tres las rocas analizadas, la idea de que los términos básicos de las rocas granitoideas son más ricas en boro que los ácidos.

El único ejemplar de roca metamórfica en el que se ha hecho la valoración de boro es un gneis con 31 ppm, más elevado valor que el dado por Landergrén (48) que es 10 ppm B_2O_3 .

T A B L A XXXVII

Nº	ppm B_2O_3
66 Diorita anfibólica. Fregenal de la Sierra (Badajoz)	84
155 Diorita anfibólica, próxima al granito nº 154. Aljucén (Badajoz)	45
277 Anfibolita. Jabugo (Huelva)	46
278 Gneis compacto. Jabugo (Huelva)	31

D- Rocas de la Cordillera Central

El gran batolito granítico que constituye la Cordillera Central es, después de la mancha galaica, el mayor asomo de granito de la Península.

Está constituido por una amplia banda que se extiende con dirección OSO - ENE, quedando integradas en ella numerosas sierras de divisoria y estando enclavadas en sus estribaciones provincias como Segovia y Avila que quedan en parte constituidas por terrenos graníticos de esta mancha.

Las rocas graníticas procedentes de las dos provincias citadas han quedado dispuestas en dos series independientes, pero incluidas, en cuanto a su distribución regional en la correspondiente a la Cordillera Central puesto que pertenecen dentro del batolito a la misma unidad geológica.

Dada la gran extensión de esta zona se comprende que los tipos de granito serán muy diversos. El más frecuente es el común o biotítico, bastante ácido, pero con más plagioclasa que el granito gallego; con relación a su textura puede ser de grano fino, medio o grueso con predominio del segundo tipo.

Muy frecuentemente el granito es porfídico

presentando grandes fenocristales de feldespato sobre todo en zonas próximas al contacto con gneis glandulares.

Finalmente es muy fácil encontrar granitos con sus elementos orientados en mayor o menor proporción constituyendo todos los grados de transición de gneis a granitos normales.

Las sienitas son más abundantes en esta mancha granítica que en el Pirineo y en la zona galaica. Quiroga las describe como rocas de grano medio, con abundante ortosa y algo menos oligoclasa, escase cuarzo, mucha hornblenda y algo de clrita y biotita. No han sido citadas en esta región sienitas micáceas por los diversos autores que han estudiado dichas rocas debido a que solamente consideran como tal tipo de roca a las sienitas anfibólicas.

Donayre y Quiroga que han estudiado y descrito estas rocas presentes en la Cordillera Central han citado más de las que posteriormente se han encontrado puesto que algunas no son tales y pueden incluirse en lamprófidos algunas, otras en diabases y aun en anfibolitas.

Muy abundantes son las rocas filonianas básicas en esta zona de la que Macpherson (58), Breña (8),

Cortázar (14) y Mallada (61) han hecho amplios estudios y descrito las mismas a la mayoría de las cuales consideraron como porfiritas siendo que si bien muchas de ellas pueden ser consideradas como tales hay otras muchísimas que se deben considerar lamprófidos.

Con el nombre de lamprófidos se incluyen todas aquellas rocas de estructura pannidiomorfa, oscuras y básicas en oposición con aquellas de la misma estructura, claras y ácidas que son ^{en} las rocas filonianas ácidas las aplitas. Como son muchas las rocas oscuras y básicas que se pueden tomar como lamprófidos se les ha confundido frecuentemente con diversas clases de porfiritas, con dioritas y hasta con ofitas.

Segun Mallada (61) cerca de El Escorial existen dos tipos de lamprófidos, uno de ellos kersantítico y otro responde a la composición de la espessartita; a estos dos tipos pertenecen casi todos los filones lamprofíricos del batolito granítico central.

Las rocas filonianas ácidas abundan extraordinariamente no sólo en las zonas graníticas sino en las metamórficas y paleozoicas. En este grupo se incluyen rocas que en publicaciones petrográficas españolas aparecen como granulitas, microgranitos y granitos de grano fino. Como uno de los caracteres fundamen-

tales de las mismas es su modo de yacer en diques y en las referencias que de las rocas que como tales aparecen en la tabla general no figura, en la clasificación de ellas se ha seguido el criterio de tomar como aplitas aquellas rocas de grano fino, estructura sacaroides, ácidas y por tanto con muy escasa proporción de elementos ferromagnésicos al menos que estuviesen clasificadas como ese tipo de rocas por otros autores, aunque no respondan exactamente a esos detalles.

En cuanto a las rocas granitoporfídicas queda por decir que son los pórfidos graníticos los más abundantes: Colmenar Viejo, Galapagar, Pto. de Navacerrada, Cercedilla, etc. Más raros, según la bibliografía, son los sieníticos habiéndose citado algunos en la Sierra del Guadarrama y en Gredos.

Calderón dice en su trabajo "Rocas cristalinas en masa de España" (11) que:...."la región que ha suministrado mayor variedad de porfiritas es la Cordillera Carpeto-Vetónica". Según San Miguel de la Cámara (95) entran gran parte de dichas rocas en el grupo de pórfidos dioríticos así como también las descritas por Breña (8) como microdioritas.

San Miguel de la Cámara (95) ha estudiado un ejemplar procedente del dique de Las Machotas y lo

describe como constituido por grandes fenocristales de oligoclase y cuarzo, láminas de biotita y una pasta microgranada con iguales elementos. De ese dique precede la muestra que figura con el nº 34.

En la tabla que a continuación se incluye figuran los valores obtenidos para las rocas graníticas de esta región.

T A B L A XXXVIII

ROCAS GRANITICAS

<u>Nº</u>	<u>ppm B₂O₃</u>
1 Granito biotítico de grano medio algo porfídico. Pto. Navacerrada. Cercedilla (Madrid)	24
2 Granito normal de grano grueso algo básico. Pto. Navacerrada. Cercedilla (Madrid)	33
3 Granito biotítico grano grueso. Pto. Navacerrada. Cercedilla (Madrid)	82
4 Granito biotítico de grano medio. Pto. Navacerrada. Cercedilla (Madrid)	18
5 Granito normal grano grueso. Pto. Navacerrada. Cercedilla (Madrid)	26
6 Granito normal de grano medio. Pto. Navacerrada. Cercedilla (Madrid)	20

Nº	PPM B_2O_3
7 Granite normalde grano medio.Pto. Navacerrada.Cercedilla(Madrid)	26
8 Granite biotítico de grano medio.Pto. Navacerrada.Cercedilla(Madrid)	23
9 Sienita anfibólica.Pto.Navacerrada. Cercedilla(Madrid)	21
13 Granite biotítico de grano medio.Guadarrama(Madrid)	21
14 Granite normal, biotita bastante abundante.Guadarrama (Madrid)	34
21 Granite biotítico de grano fino.Villalba (Madrid)	25
22 Granito de grano fino biotítico algo porfidico.Villalba(Madrid)	24
59 Granito normal de grano medio.Los Molinos (Madrid)	17
63 Granite normalde grano grueso.Siete Picos Cercedilla (Madrid)	16
104 Sienita.El Ventorrillo.Cercedilla(Madrid)	15
106 Granite normalde grano grueso.El Ventorrillo.Cercedilla(Madrid)	< 10
108 Granite biotítico de grano medio(Madrid)	< 10

Nº	ppm B_2O_3
120 Granito normal de grano medio. Villalba (Madrid).	< 10
121 Granito biotítico de grano medio. Villalba (Madrid).	< 10
123 Granito biotítico de grano medio. Alpedrete (Madrid).	22
124 Granito normal de grano medio. Torrelodones (Madrid).	18
127 Granito biotítico, grano grueso. El Ventorrillo. Cercedilla (Madrid).	20
19 Granito normal de grano grueso. San Lorenzo (Madrid).	24
20 Granito normal de grano grueso. San Lorenzo (Madrid).	25
23 Granito biotítico de grano fino porfídico. San Lorenzo (Madrid).	43
24 Sienita anfibólica algo alterada. San Lorenzo (Madrid).	< 10
35 Granito de grano medio biotítico. Zarzalejo (Madrid).	19
38 Granito biotítico de grano medio. Zarzalejo (Madrid).	15

No	ppm B_2O_3
42 Granito biotítico de grano fino. Valdemorillo (Madrid).	< 10
46 Granito biotítico de grano grueso. Valdemorillo (Madrid).	39
58 Granito biotítico de grano medio. Galapagar (Madrid).	18
107 Granito normal de grano medio. Val- demorillo (Madrid).	15
192 Granito biotítico de grano medio. Galapagar (Madrid).	32
193 Granito biotítico de grano fino. Galapagar (Madrid).	22
194 Granito biotítico de grano medio. Galapagar (Madrid).	27
195 Granito de grano medio biotítico. Galapagar (Madrid).	22
196 Granito de grano medio biotítico. Galapagar (Madrid).	21
197 Granito normal de grano fino. Gala- pagar(Madrid).	20
198 Granito biotítico de grano medio. Galapagar (Madrid).	22

<u>Nº</u>	<u>ppm B₂O₃</u>
199 Granito de grano fino biotítico. Galapagar(Madrid).	21
200 Granito biotítico de grano medio. Galapagar (Madrid).	20
202 Granito biotítico de grano medio. San Lorenzo (Madrid).	22
25 Granito biotítico de grano grueso. Chozas de la Sierra (Madrid).	14
26 Granito biotítico de grano medio. Chozas de la Sierra (Madrid).	17
31 Granito biotítico de grano fino. Colmenar Viejo (Madrid).	16
32 Granito de grano grueso normal. Colmenar Viejo (Madrid).	16
60 Granito biotítico de grano medio. Colmenar Viejo (Madrid).	18
100 Granito biotítico de grano medio. Colmenar Viejo (Madrid).	10
114 Granito biotítico de grano medio, pa- red de un dique de pórfido y en con- tacto con él. Colmenar Viejo (Madrid).	< 10
115 Granito biotítico de grano medio. Chozas de la Sierra (Madrid).	< 10

Nº	ppm B_2O_3
116 Granito biotítico de grano medio en contacto con pórfido. Colmenar Viejo (Madrid).	< 10
117 Granito biotítico porfiroide. Manzanares (Madrid).	< 10
125 Granito biotítico de grano medio. Miraflores (Madrid).	20
133 Granito de grano medio biotítico. Colmenar Viejo (Madrid).	22
137 Granito biotítico de grano medio. Valdemanco (Madrid).	24
138 Granito alcalino de grano medio. Valdemanco (Madrid).	22
139 Granito biotítico de grano fino. Valdemanco (Madrid).	19
140 Granito alcalino, grano medio. Valdemanco (Madrid).	20
142 Granito de grano fino aplítico. Valdemanco (Madrid).	19
143 Granito aplítico de grano fino. Valdemanco (Madrid).	20
144 Granito biotítico de grano medio. Valdemanco (Madrid).	22

<u>Nº</u>	<u>ppm B_2O_3</u>
145 Granito aplítico. Valdemanco (Madrid).	21
146 Granito biotítico de grano medio. La Cabrera (Madrid).	20
148 Granito en el contacto entre granito normal y aplítico. La Cabrera (Madrid).	18
149 Granito aplítico. La Cabrera (Madrid).	22
150 Granito aplítico. La Cabrera (Madrid).	18
151 Granito biotítico de grano medio. La Cabrera (Madrid).	19
204 Granito de grano grueso porfídico. El Molar (Madrid).	28
205 Granito biotítico porfídico. El Molar (Madrid).	33
209 Granito biotítico de grano medio. Chozas de la Sierra (Madrid).	16

La muestra nº 3 que con 82 ppm B_2O_3 da el mayor contenido en boro de los ejemplares procedentes de este batolito de la Cordillera Central está tomada en el túnel que perfora el Pto. de Navacerrada, próxima a una zona intensamente milonitizada, cosa nada rara en una región donde los fenómenos cataclásticos posteriores a la consolidación de las rocas han sido

muy abundantes como lo demuestran la infinidad de fallas y líneas de rotura visibles en la superficie del terreno. Quizá todo lo anterior pudiera justificar la concentración de boro en ese granito.

Los ejemplares con los números 114 y 116 tomadas en las paredes de un dique de pórfido granítico (n^{os}. 110 y 112) en Colmenar Viejo presentan como éste valores inferiores a 10 ppm B_2O_3 .

Como se aprecia en el mapa de distribución regional correspondiente al batolito granítico de la Cordillera Central las muestras que han sido analizadas pertenecen, más bien, a la mitad oriental del mismo. Pues bien, dentro de ella, al tener en cuenta separadamente el contenido de las diferentes rocas y su distribución zonal dentro de esa parte del batolito como se puede ver en el mapa existe en los granitos más occidentales de la misma una tendencia a presentar valores más altos disminuyendo éstos, de una manera general, hacia el Este.

Efectivamente en la banda occidental, incluida en ella la provincia de Avila, hay tres determinaciones solamente que dan el boro con un valor inferior a 10 ppm y, además, en el total de 49 muestras se da un máximo de casos para el contenido de 22 ppm existiendo dispersión de 10 ejemplares con valores bastante su-

periores a 25 ppm B_2O_3 .

En la zona central del batolito, incluida Segovia, los valores, en general, se reparten desde 15 a 28 ppm con seis valores inferiores a 10 ppm y siete valores superiores a 30 ppm B_2O_3 , repartidos de la siguiente forma: tres ejemplares con 32 ppm y cuatro cada uno con 33, 34, 38 y 82 ppm B_2O_3 .

T A B L A XXXIX

Nº	ppm B_2O_3
40 Granito normal de grano grueso, pobre en elementos oscuros. La Granja (Segovia)	< 10
41 Granito biotítico algo porfídico. Palazuelos de Eresma (Segovia)	32
286 Granito biotítico de grano medio. Mataelpino (Segovia)	< 10
287 Granite biotítico de grano medio. Segovia (Segovia)	20
288 Granito normal de grano medio. Segovia (Segovia)	25
289 Granite biotítico de grano medio. Segovia (Segovia)	32
290 Granito biotítico de grano medio. Segovia (Segovia)	21

Nº	ppm B_2O_3
291 Granito de dos micas de grano medio. Segovia (Segovia)	21
293 Granito biotítico de grano fino.Segovia (Segovia)	23
294 Granito biotítico de grano medio. Segovia (Segovia)	32
295 Granito de grano medio normal. Segovia (Segovia)	23
296 Granito biotítico de grano medio.Segovia (Segovia)	24
297 Granito normal de grano fino. Segovia (Segovia)	23
298 Granito biotítico de grano fino.Segovia (Segovia)	38
47 Granito biotítico de grano medio.El Tiemblo (Avila)	25
218 Granito biotítico de grano medio.El Tiemblo (Avila)	21
219 Granito biotítico de grano fino.Hayo de Pinares (Avila)	29
220 Granito biotítico de grano medio. San Bartolomé de Pinares (Avila)	23

Nº	ppm B_2O_3
221 Granite normal de grano grueso. Cabreros (Avila)	19
222 Granite biotítico de grano grueso.El Tiemblo (Avila)	29
223 Granite normal de grano medio.El Herradón (Avila)	19
224 Granite normal de grano medio.El Tiemblo (Avila)	13
225 Granite normal de grano medio.Pue- blo Nuevo (Avila)	10
226 Granite normal de grano grueso.Ma- valperal (Avila)	11
227 Granite biotítico de grano medio.Ce- breros (Avila)	13
228 Granite biotítico de grano medio.He- yo de Pinares (Avila)	11
229 Granite biotítico de grano grueso.S. Martin de Valdeiglesias (Avila)	10
230 Granite normal de grano grueso.S. Martin de Valdeiglesias (Avila)	16
242 Granite biotítico de grano grueso,en- tre micacitas.S.Bartolomé de Pinares (Avila)	10

No	ppm B_2O_3
245 Granite biotítico de grano fino.El Herradón (Avila)	49
246 Granite biotítico de grano fino.Tur - malina visible en secciones transpa - rentes.El Herradón (Avila)	210
247 Granite normal de grano fino en dique que corta granito biotítico normal. El Herradón (Avila)	12
256 Granite biotítico de grano fino.Hoyo de Pinares (Avila)	23
262 Granite normalde grano medio,turmalina visible en secciones transparentes.Ce - breros (Avila)	21
267 Granite normal de grano medio con tur - malina.El Tiemblo (Avila)	25
268 Granite normal de grano medio,turmalina visible en secciones.El Tiemblo(Avila)	22
269 Granite normal de grano medio.Setillo de La Adrada (Avila)	22
233 Sienita,Cebreros (Avila)	10
240 Sienita.Navalperal (Avila)	11
241 Sienita.Navalperal (Avila)	< 10

Como se puede observar en la tabla anterior los valores pertenecientes a los granitos de la provincia de Segovia son bastante homogéneos con una marcada tendencia hacia contenidos altos, entre 18 - 43 ppm B_2O_3 . De los dos valores que existen inferiores a 10 ppm, uno de ellos corresponde a un granito de grano medio siendo en ese tipo donde se dan con más frecuencia ese contenido; el otro, el de la muestra nº40, es de un granito de grano grueso, en el que solamente el exceso de alúmina (Fóster - 29) podría justificar en parte ese defecto de boro.

Los ejemplares de la serie de Avila tienen unos contenidos más diversos que los de Segovia tendiendo hacia valores más bajos. El valor máximo, 210 ppm B_2O_3 , es el de la muestra nº 246, granito de grano fino turmalínifero que explica dicho contenido. Otras dos muestras dan un contenido alrededor de 20 ppm y la tercera 25 ppm B_2O_3 .

Se ha construido con los datos del análisis espectrográfico que figuran en las tablas pertenecientes a granitos y rocas incluidas con ellos tales como las sienitas (XXVIII—XXIX) el histograma que indica la frecuencia de los resultados en este tipo de rocas de la Cordillera Central. (fig.8)

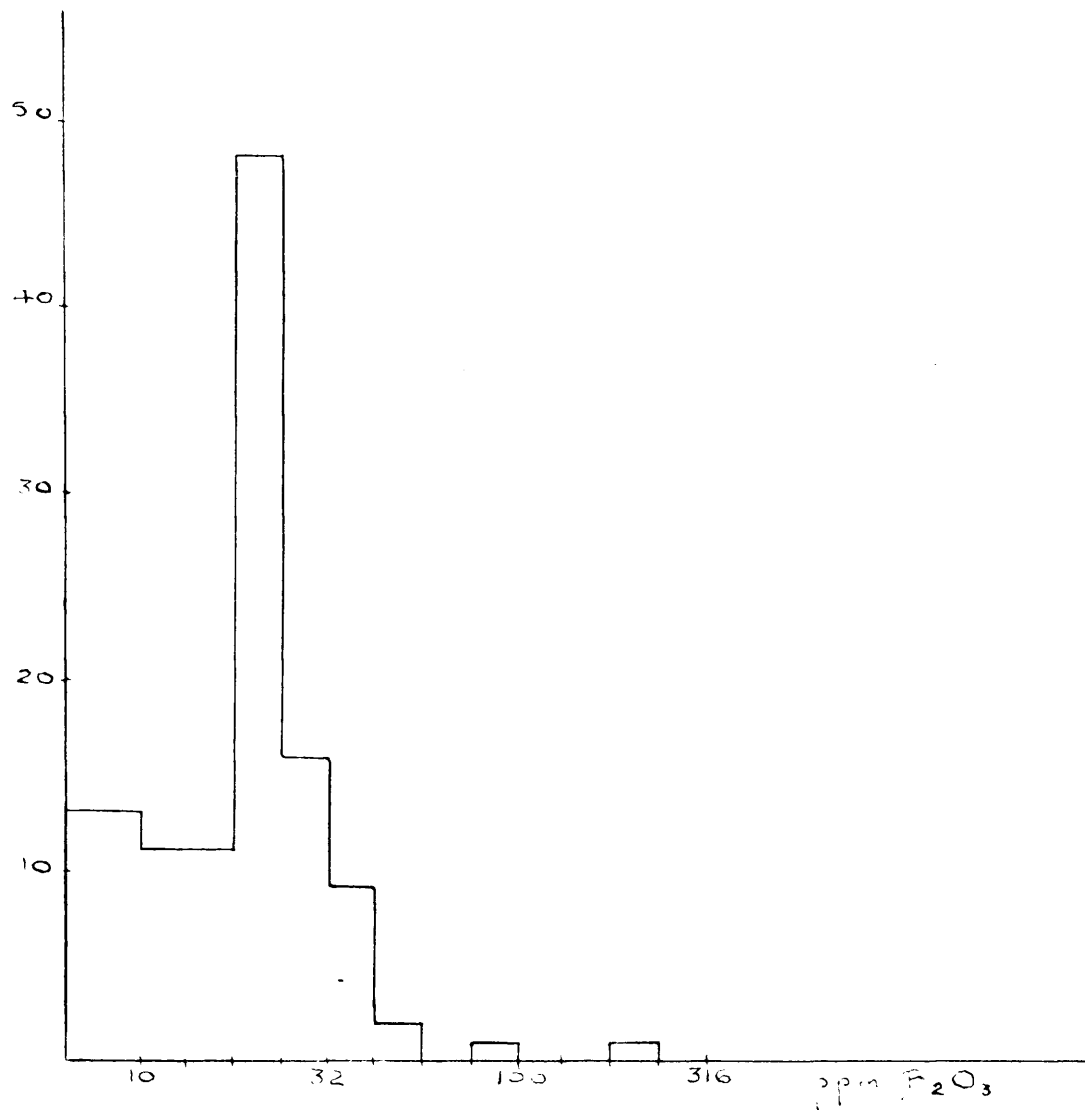


Fig. 8.- Distribución observada en las rocas graníticas de la Cordillera Central. (Nº de casos 112.)

En el mismo se pueda apreciar que el máximo de frecuencia corresponde al intervalo 18 - 24 ppm B_2O_3 lo que sigue dando como contenido más frecuente para los granitos españoles 6 ppm B.

Si se observa a qué tipo de granitos corresponden los valores más elevados resulta que las máximas concentraciones corresponden en su mayoría a granitos de grano grueso (nº 2 - 3 5 5 - 19 - 20 § y en segundo lugar a los porfídicos (nº 1 - 23 - 41 - 204 - 205) con excepción del nº 117 con un contenido inferior a 10 ppm B_2O_3 .

En esta región los granitos con una textura finegranuda (Nº 14 - 21 - 22 - 46 - 193 - 197 - 199 - 149) presentan también contenidos superiores a 20 ppm, pero no tanto, por lo general como los citados anteriormente.

Finalmente a los granitos de grano medio pertenecen los valores normales alrededor a 20 ppm B_2O_3 y los contenidos inferiores al límite de sensibilidad.

Dentro de las rocas de tipo aplítico de la Cordillera Central (tabla XL) los ejemplares con los nº 122 y 126 que atraviesan granitos con un contenido ^(nºs 120-121) bajo tienen un contenido que corresponde al habitual

en los granitos, es decri 20 ppm B_2O_3 .

T A B L A XL

Nº		ppm B_2O_3
122	Aplita en dique que corta el granito nº 120.Villalba (Madrid)	20
126	Aplita en un filoncillo en el granito 121.Villalba (Madrid)	20
18	Aplita.San Lorenzo (Madrid)	< 10
44	Aplita.Valdemorillo (Madrid)	< 10
135	Aplita San Lorenzo de El Escorial(Madrid)	24
191	Aplita.Dique en el granito 192.Galapagar (Madrid)	18
201	Aplita.Dique en el granito 200.Galapagar (Madrid)	19
50	Aplita sin cristales visibles de turmalina.Venturada (Madrid)	8700
51	Aplita.Venturada (Madrid)	12
55	Aplita.LOsoya (Madrid)	290
131	Aplita.San Agustin (Madrid)	24
132	Aplita.Celmenar Viejo (Madrid)	20
141	Aplita.Valdemanceo(Madrid)	20
147	Aplita.Contacte entre granito normal y apl'ítico.La Cabrera(Madri)	22

<u>Nº</u>	<u>ppm B₂O₃</u>
210 Aplita. La Cabrera (Madrid)	15
243 Aplita. S. Bartolomé de Pinares (Avila)	20
244 Aplita. El Herradón (Avila)	< 10
248 Aplita. Sta. Maria del Tiétar (Avila)	16
249. Aplita en el tránsito gneis-granito. La Cañada (Avila)	< 10
250 Aplita en paso gneis-granito. Navalperal (Avila)	10
251 Aplita, junto a la anterior. Navalperal (Avila)	13
252 Aplita. Navalperal (Avila)	49
253 Aplita. Navalperal (Avila)	388
254 Aplita en contacto granito-micacita. S. Bartolomé de Pinares (Avila)	8000
255 Aplita. El Tiemblo (Avila)	19
257 .Aplita en dique que atraviesa micaci - tas. Casillas (Avila)	31
48 Pegmatita granatífera. Pto Mijares (Avila)	30
49 Pegmatita (Madrid)	43

El ejemplar con el nº 50 que presenta la
mayor concentración de boro en las rocas filoníabasa

ácidas que cortan los granitos o las formaciones metamórficas en este batolito, cuyo contenido en boro ha sido determinado corresponde a una de dichas rocas que en un dique no de gran potencia atraviesa una roca metamórfica (nº 53).

La muestra nº 55 posiblemente corresponda al microgranito de Fernández Navarro al cual Pina de Rubies en una nota titulada " Composición química de un microgranito de turmalina del Guadarrama" le da un contenido en boro como indicios; el análisis fué realizado por vía química. Dicho resultado no concuerda con el obtenido en el análisis espectrográfico (290 ppm).

Los ejemplares de las zonas de Valdemorillo y El Escorial dan un contenido notablemente inferior al usual puesto que solamente se puede dar el boro como traza (< 10 ppm)

Dejando a un lado aquellos ejemplares de aplite con una concentración elevada de boro, que se pueden encontrar en todas las regiones, se puede decir, en primera aproximación, que las muestras pertenecientes a la mancha granítica de la Cordillera Central alcanzan valores más altos que las de otras regiones si bien es verdad que el número de las mismas en éstas es bastante reducido .

En la serie aplítica de la provincia de Avi-

la salvo la muestra con el n° 254 que presenta una concentración elevadísima en boro y la 253 con un contenido también algo elevado para este tipo de rocas los restantes ejemplares presentan un contenido normal, aproximadamente alrededor de 20 ppm.

T A B L A XLI
 =====

<u>Nº</u>	<u>ppm B₂O₃</u>
56 Pórfido diorítico en dique que atraviesa un granito normal. Villalba (Madrid).	57
57 Pórfido granítico. Villalba (Madrid).	16
105 Pórfido granítico. Cercedilla (Madrid).	< 10
128 Pórfido granítico. Cercedilla (Madrid).	21
129 Pórfido granítico, en el interior del dique. Cercedilla (Madrid).	19
33 Pórfido. Zarzalejo (Madrid).	14
34 Pórfido. Zarzalejo (Madrid).	27
36 Pórfido. Zarzalejo (Madrid).	18
29 Pórfido granítico. Colmenar Viejo (Madrid).	17
61 Pórfido granítico. Colmenar Viejo (Madrid).	19

Nº	ppm B_2O_3
102 Pórfido granítico. Colmenar Viejo (Madrid).	11
110 Pórfido granítico, dique en granito nº 116. Colmenar Viejo (Madrid).	< 10
112 Pórfido granítico, igual que el anterior. Colmenar Viejo (Madrid).	< 10
113 Pórfido granítico, filoncillo de 4 cm. en el granito nº 116. Colmenar Viejo (Madrid).	18
231 Pórfido cuartífero. La Cañada (Avila).	10
232 Pórfido granítico. Cebrenes (Avila).	11

La muestra nº 56 con sus 57 ppm B_2O_3 da un contenido justificable por su tipo diorítico, ya que dentro de las rocas graníticas los términos más básicos muestran una tendencia marcada hacia contenidos más elevados y paralelamente ocurre lo mismo con las rocas graniteporfídicas.

Es curioso destacar los ejemplares nºs. 110 y 112, correspondientes a un pórfido granítico que en un dique de potencia aproximadamente tres metros se encuentra encajado en un granito biotítico de grano medio (nº 114 y 116), presentan un contenido igual a éste (< 10 ppm) mientras que la muestra

nº 113 que pertenece también a un pórfido granítico, pero procedente de un filoncillo de unos 4 cm. presenta un contenido mayor, 18 ppm B_2O_3 , que el granito encajante (<10 ppm).

Los números 128 y 129 corresponden a muestras de un pórfido granítico que cruza el granito, nº 127, biotítico de grano grueso. En este caso se ha observado que la muestra tomada en contacto con el granito presenta un contenido un poco superior puesto que el granito da 20 ppm y el pórfido 21 ppm; otra muestra tomada más hacia el interior del dique muestra un contenido menor (19 ppm B_2O_3).

Algo semejante a lo anterior ocurre con las muestras nºs. 33 y 36 de un dique en el granito nº 35. El granito da un valor de 15 ppm, la muestra porfídica en su contacto 18 ppm y la muestra más alejada de aquél 14 ppm B_2O_3 .

Sería conveniente realizar determinaciones de boro en muchas muestras porfídicas tomadas a distinta distancia del contacto con el granito encajante para aclarar todo lo anterior, pues posiblemente se pudieran explicar las particularidades antes destacadas por el fenómeno que los ingleses denominan *shear-ing stress* mediante el cual el granito que-

da finamente triturado y se transforma en un material oscuro, de aspecto felsítico. Esa estructura cataclástica favorece los fenómenos de recristalización al ampliar superficies de difusión a consecuencia de las perturbaciones que provocan en las redes cristalinas de los silicatos (San Miguel Arribas- 94). Esas roturas podrían movilizar el boro hacia esas zonas.

T A B L A XLII

=====

Nº	ppm B ₂ O ₃
10 Lamprófido (tipo kersantítico). Di- que en el granito de grano grueso nº 3. Cercedilla (Madrid).	40
17 Lamprófido. Guadarrama (Madrid).	25
27 Lamprófido. Chozas de la Sierra (Ma- drid).	15
28 Lamprófido. Colmenar Viejo (Madrid).	18
30 Lamprófido. Colmenar Viejo (Madrid).	19
103 Lamprófido. Colmenar Viejo (Madrid).	30
118 Lamprófido. Manzanares (Madrid).	12
119 Lamprófido. Manzanares (Madrid).	11
130 Lamprófido. San Agustín (Madrid).	28
134 Lamprófido. Colmenar Viejo (Madrid).	21

Nº		ppm B_2O_3
203	Gabarro en el granito biotítico nº 202. San Lorenzo de El Escorial (Madrid).	29
234	Diorita. La Cañada (Avila).	25
109	<u>Anfibolita. S.Lorenzo de El Escorial(M)</u>	195

Se puede apreciar en la anterior tabla que el valor más elevado corresponde a una muestra (nº 10) de lampréfido que cruza el granito nº 3 sin contar con la anfibolita que como término más básico da la mayor concentración con 195 ppm B_2O_3 . La posible explicación del alto contenido de la muestra nº 10 puede ser su presencia en una zona intensamente muy milonitizada.

T A B L A XLIII
 =====

Nº		ppm B_2O_3
15	Gneis en contacto con granito. Guadarrama (Madrid).	27
16	Gneis. San Lorenzo de El Escorial (Madrid)	26
43	Gneis. Valdemerillo (Madrid).	< 10
45	Gneis en contacto con granito. Valdemerillo (Madrid).	20

Nº		ppm B ₂ O ₃
52	Gneis compacta. Venturada (Madrid).	27
53	Micacita. Venturada (Madrid).	4.150
54	Micacita en contacto con el gneis nº 52. Venturada (Madrid).	188
101	Gneis glandular. Colmenar Viejo (Ma- drid).	< 10
206	Gneis. Pedrezuela (Madrid).	1.425
207	Micacita. Venturada (Madrid).	350
208	Micacita. Venturada (Madrid).	70
39	Gneis glandular. La Granja (Segovia).	35
292	Gneis. Otero de Herreros (Segovia).	24
235	Gneis compacta, próximo a gneis turma- linífero. La Cañada (Avila).	16
236	Gneis glandular. La Cañada (Avila).	22
237	Gneis compacto. Casillas (Avila).	42
238	Gneis compacto. San Bartolomé de Pina- res (Avila).	28
239	Micacita feldespática. Navalperal (Avila).	10
258	Gneis, turmalina visible en sección transparente. La Cañada (Avila).	5.800
259	Gneis compacto turmalina visible en sección. La Cañada (Avila).	1.638

<u>Nº</u>		<u>ppm B₂O₃</u>
260	Gneis con turmalina visible en sección transparente. El Tiemblo (Avila).	29
261	Cuarcita entre gneis con turmalina. El Tiemblo (Avila).	18
263	Gneis milonítico con turmalina, granate y andalucita. El Tiemblo (Avila).	1178
264	Gneis milonítico muscovítico con turmalina visible en sección transparente. El Tiemblo (Avila).	96
265	Micacita con turmalina visible en sección transparente. El Tiemblo (Avila).	245
266	Gneis compacto con turmalina visible en sección transparente. El Tiemblo (Avila).	215

Dentro de las rocas metamórficas en la serie correspondiente a la zona centro oriental en esta región oriental que ha sido estudiada de la Cordillera Central, los valores más elevados corresponden a micacitas (n^os 53-54-207 y 208). Posiblemente el ejemplar con el N^o 206 corresponda a una micacita más que a un gneis.

El contenido menor dentro de las micacitas
corresponde a una de tipo feldespático.

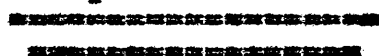
Referente a los gneis hay que advertir que presenta siempre un menor contenido en boro que las micacitas salvo el caso en que los ejemplares presenten turmalina, así por ejemplo se tienen valores elevadísimos para las muestras gneísicas n.ºs. 258-259-266-263 y 264, los dos últimos miloníticos. (65)

C A P I T U L O I V

=====

=====

C a p i t u l o I V



RELACION ENTRE DORO Y EDAD DE LOS GRANITOS

Dada la complejidad que supondría hablar de la edad de los granitos españoles en general como consecuencia de la diversidad de opiniones entre los diferentes autores que han tratado de este tema, se resume a continuación, lo más brevemente posible, los rasgos tectónicos de las regiones objeto de estudio en esta memoria.

En Galicia Macpherson (57) admitía un proceso tectónico anterior a la fase hercínica o varisca, es decir una orogenia caledoniana; posteriormente Choffat (15) no admite para esos terrenos tectónica anterior a la varisca. Modernamente Parga Pondal (77) admite tres edades en los granitos gallegos: arcaica, huroniana y hercínica. Diferenciándose éstos entre sí según la proporción muscovita-biotita

y su estado de alteración. Dicha clasificación es poco aceptada por los geólogos que se han ocupado de estas cuestiones.

Los estudios realizados sobre la Cordillera costera catalana parecen permitir admitir una fase tectónica caledoniana (Schriel- 102), que según San Miguel de la Cámara correspondería no a la fase caledónica propiamente sino a una fase póstuma o bretona.

Recientemente San Miguel Arribas (93) considera que la edad de los granitos que constituyen dicha cordillera es indudablemente hercínica, siendo afectado posteriormente por los plegamientos terciarios, quedando eliminada la posibilidad de una orogénesis caledoniana (Ashauer - 5).

Según Alastrué, Almela y Ríos (3) la edad de los granitos pirenaicos es un problema de enorme interés y que, por cierto, no está perfectamente resuelto. Hasta ahora solamente se puede afirmar que el núcleo paleozóico del Pirineo aragonés y los macizos graníticos de Panticosa y Montes Malditos metamorfizan al Carbonífero medio.

El macizo de Panticosa, concretamente, que se halla bordeado por el Devónico, existiendo en el alto valle del Ara pizarras con Calamites y calizas

carboníferas metamorfinizadas y, dado que el macizo de Canterets metamorfinizan el Dinantense francés se le puede asignar una edad postdinantense (Culm).

Los anteriores autores de acuerdo con Dalloni (17-18) atribuyen dentro del movimiento paleozóico una edad asturiana a todos estos granitos.

Hernández-Pachece, F. (40) afirma que, según los estudios en curso, las masas graníticas extremeñas parecen corresponder a dos épocas distintas pues si bien en algunas zonas el Paleozóico inferior, Cámbrico y Silúrico aparecen intensamente metamorfinizados, en otras, esos mismos materiales se encuentran sobre granitos sin mostrar indicios de metamorfismo, lo cual indica la existencia de granitos hercínicos y de otros anteriores quizá precámbricos.

En el batolito granítico de Plasenzuela que con los de Trujillo, Sierra de Santa Cruz, Robledillo, Zarza de Montánchez, Montánchez y otros pequeños afloramientos forma parte del gran batolito que ocupa amplias zonas de la Extremadura central, por sus características petrográficas, tectónicas y metamórficas es lógico suponer la presencia de granito posthercínico (Ramírez y Ramírez - 83).

Dentro del Sistema Central y en la zona Guadarrama - Gredos también admitió Macpherson (57) una fase prehercínica, correspondiente al plegamiento caledoniano. Quizá algunos fragmentos, más o menos dispersos existan de dicha fase, pero el fenómeno de diatrofismo que experimentaron en la fase hercínica hace casi imposible su reconocimiento pues además el predominio de esta última fase es casi absoluto.

Finalmente según Hernández-Pacheco, F. (40) se puede decir que, en general, la presencia en granitos, considerados como hercínicos, de masas micrgranudas y con predominio muscovítico parece demostrar que dentro de la tectónica hercínica cabe distinguir dos etapas distintas. Lo anterior es sobre todo válido para Extremadura, Sierra del Guadarrama y Galicia.

Veamos a continuación que posible relación exista entre el contenido en boro y la edad de las rocas graníticas.

Según Rankama (84) comparando el contenido en elementos raros, dentro de los cuales incluye el boro, de granitos arcaicos por un lado y por otra el

de los del precámbrico superior, paleozoicos y mesozoicos se pone de manifiesto que aquél disminuye en relación con las partes más bajas de la escala estratigráfica.

Intentar una clasificación cronológica precisa de los granitos por su contenido en boro, de acuerdo con el citado autor (84) es difícil como consecuencia de su contaminación posterior producida por materiales pegmatíticos y sedimentarios, no obstante se procurará en el presente capítulo relacionar los datos sobre el contenido en boro de estos primeros análisis espectrográficos de granitos españoles con la tectónica general de las diferentes regiones graníticas estudiadas con la esperanza de contribuir un poquito al conocimiento de los granitos variscos ya que parece, según todos los autores, ser esta su edad, pero teniendo siempre en cuenta que en algunas de ellas no se cuenta con suficientes datos.

En Galicia, por ejemplo son 23 los ejemplares graníticos analizados, pocos para poder juzgar sobre su edad aunque, desde luego, los contenidos que presentan no justifican una edad caledoniana y ni aun huroniana pudiéndoseles considerar posiblemente como posthercínicos.

Tampoco los ejemplares graníticos, dieciocho, procedentes de la región nororiental justifican con su contenido (~ 20 ppm B_2O_3) la fase tectónica caledoniana admitida por Schriël (102); su edad, por tanto, efectivamente podría ser hercínica (San Miguel Arribas - 93).

En Extremadura veintidos determinaciones de boro en granitos dan los contenidos más elevados de dicho elemento de todas las regiones lo que unido a las características apuntadas anteriormente (83) permiten admitir la posibilidad de que estos granitos extremeños o al menos la mayor parte sean posthercínicos. Mayor número de ejemplares de las diversas manchas permitiría establecer su sincronismo.

Finalmente en la Cordillera Central si se observa el histograma (fig. 8) que presenta la frecuencia de los datos obtenidos para los granitos de esta región resulta un contenido que asimismo permite lógicamente suponer que estos granitos son hercínicos.

Esbozada la relación entre el contenido en boro y la edad de los granitos sea permitido exponer, de acuerdo con Okada(70) que aquél parece ser más bien indicativo, si no de la región de intrusión sí de dónde se han originado aquéllos.

o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o

C A P I T U L O V
=====

C a p í t u l o V

RESUMEN

La determinación de elementos menores y traza está considerada cada vez con mayor frecuencia como cuestión de fundamental interés para resolver muchísimos problemas petrológicos.

Dentro de esos elementos menores y traza, puesto que a los dos pertenece, el boro presenta un amplio campo en geoquímica siendo, probablemente, además un elemento clave para los petrólogos.

Como consecuencia de las dificultades que ofrece su determinación tanto por vía química ordinaria como por métodos colorimétricos puesto que se encuentra en pequenísimas cantidades como elemento (dis-

disperse en minerales de las rocas granitoideas, aun - que también se puede encontrar en proporciones mayores, existen pocas determinaciones del mismo.

En los últimos años y en muchos países se han interesado por este problema y así varios autores se ocupan de él en amplia escala realizando estudios sobre la geoquímica del boro. De aquellos científicos que han tratado de la distribución de este elemento en rocas graníticas citaremos entre otros a Goldschmidt y Peters, Landergrén, Mitchell, Okada, Sahara, Sando, Ueda y Wasserstein. Todos ellos han empleado en sus determinaciones la técnica espectrográfica.

Por lo que respecta a España ningún trabajo de este tipo ha sido realizado hasta la fecha y ellos han decidido a realizar esta tarea con la ilusión de que con este modesto trabajo se pueda contribuir al desarrollo de la Geoquímica en nuestra Patria.

Para lograr el objeto de esta memoria se ha realizado la determinación espectrográfica de boro en 298 muestras granitoideas representando, no con la densidad que hubiera sido de desear, las principales masas graníticas y su cortejo filoniano de la Península.

Parte experimental

En el primer momento se pensó para realizar el trabajo en el método espectrográfico por su rapidez y sensibilidad, mas ante la imposibilidad de disponer de los aparatos necesarios en el mismo se pretendió la determinación de boro por un procedimiento colorimétricos

Para ello se realizó una intensa labor bibliográfica la cual dió como resultado el intento de valorar el boro con el reactivo 1 - 1' diantrínida, pero la sensibilidad del método no era suficiente para las cantidades de boro que, generalmente, se suponian en las rocas objeto de análisis y además presentaba los inconvenientes comunes a todas las técnicas colorimétricas (separación del boro, tiempo de formación del complejo coloreado reactivo-boro, etc.) incrementados por el número grande de muestras.

Por todo lo anterior hube que recurrir al procedimiento de análisis pensado en principio quedando aplazado el trabajo por no disponer de los medios económicos necesarios para un desplazamiento al extranjero precisamente donde utilizasen desde hace tiempo el análisis espectrográfico en la valoración de boro.

Pensionada el pasado año por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, para realizar durante tres meses el estudio de la técnica espectrográfica aplicable al boro contenido en rocas así como para obtener los datos experimentales de las 298 muestras, y gracias a la amable invitación del Prof. Guido Carobbi, Director del Instituto de Mineralogia, Petrografía e Geochimica della Università di Firenze se han obtenido 1064 espectrogramas fotometrando 2138 líneas analíticas.

Los anteriores espectrogramas se han obtenido, parte en un análisis semicuantitativo previo de todas las muestras y posteriormente, otra parte en un análisis cuantitativo de algunas muestras que por diversas causas se juzgó conveniente realizar. Este último se hizo mediante el procedimiento de análisis con patrón interno empleando como tal el Sb según propone Landergren.

Resultados

Los datos obtenidos dan para los diversos tipos de rocas:

En general los granitos tienen como contenido más frecuente alrededor de 20 ppm B_2O_3 , valor

más semejante al de los granitos japoneses (Okada) entre todos los contenidos dados por varios autores.

También las aplitas dan como contenido más frecuente 20 ppm B_2O_3 , con ejemplares que presentan valores extremos riquísimos o muy pobres.

Los pórfidos tienen unos valores semejantes a los granitos que cuentan, ofreciendo algunas particularidades dignas de ser estudiadas más ampliamente.

Para las rocas básicas que se han analizado, dieciseis ejemplares entre lamprófidos, dioritas, anfibolitas y una norita el contenido es más elevado, con un máximo de frecuencia en el intervalo 18 - 32 ppm B_2O_3 .

Finalmente las rocas metamórficas que se han analizado dan como contenido más frecuente el comprendido entre 18 - 32 ppm B_2O_3 con bastante valores superiores a 1000 ppm que corresponden a micacitas.

CONCLUSIONES

- La preparación de las muestras (pulverización y homogeneización) es factor fundamental en el éxito del análisis.
- La técnica espectrográfica reúne las condiciones de sensibilidad y reproducibilidad exigidas en la determinación de boro.
- La fotometría osciloscópica presenta sobre la galvanométrica la ventaja de su exactitud al percibir con gran claridad las líneas analíticas en la proyección del espectrograma.
- El error de lectura es 0.1 unidad de densidad.
- Todas las rocas españolas presentan contenidos más altos que sus correspondientes de la Lapenia finlandesa.
- Los valores para las rocas graníticas españolas corresponden con los de las rocas graníticas japonesas.
- Los granitos con elevadas concentraciones en boro pueden ser indicio de palingénesis o de granitización de sedimentos ricos en boro, es decir arcillosos.

- Como " primera aproximación" se da a los granitos españoles un contenido medio de 20 ppm B_2O_3 .
- Para las aplitas el contenido más frecuente es el de 20 ppm B_2O_3 .
- Los pórfidos parecen justificar con su contenido el *s h e a r i n g s t r e s s* que origina - ría una concentración de boro en la zona de fricción.
- Las rocas básicas españolas confirman el contenido más elevado que le atribuyen todos los autores.
- En las rocas metamórficas se marca una diferencia, según su contenido en boro, entre gneiss y micacitas que coincide con una diferencia en el grado de me - tamorfismo.
- El contenido en boro parece, en general, confirmar la edad hercínica de los granitos españoles.
- Enriquecimiento en boro no significa edad sino ti - po de materiales granitizados.

Yrene Sánchez-Vega Carillo

B I B L I O G R A F I A
=====

BIBLIOGRAFIA

1. Ahrens, L.H. (1955).- Análisis espectroquímico cuantitativo de silicatos. Pergamon Press.Ltd.London.
2. — (1956).- Lognormal type distribution III. Geoch. Cosm.A.11,205.
3. Alastrue, E. Almela, A. y Ríos, J.M. (1957).- Explicación al mapa geol. de la prov. de Huesca (1:200000)
4. Almela, A. y Ríos, J.M. (1947).- Explicación al mapa geol. de la prov. de Lérida (1:200000)
5. Ashauer, H. y Teichmüller, R. (1946).- Origen y desarrollo de las cordilleras variscas y alpidicas de Cataluña. Publ. Extr. Geol. de Esp. I. Lucas Mallada, 3.
6. Barrois, Ch. (1886).- Investigaciones sobre los terrenos antiguos de Asturias y Galicia. Com. Bol. Map. Geol. de España, 13.
7. Berger, K.C. y Truog, E. (1939).- Boron determination in soils and plants. Ind. Ing. Chem. A. E. 11, 540.
8. Breñosa, R. (1884).- Las porfiritas y microdioritas de San Ildefonso y sus contornos. An. R. Soc. Esp. Hist. Nat. 13.

9. Burriel, F. y Alvarez, C. (1958).-- Sobre la purificación de algunos reactivos y electrodos para su empleo en análisis espectroquímico de suelos. *An. Edaf. Fis. Veg.*, 17 n° 1, 1
10. -- , Jiménez, S. y Rodríguez, M. (1958).-- Determinación de boro en suelos y plantas. I. Método colorimétrico de análisis. *An. R. Soc. Esp. Fis. Quím.*, 54 (B) n° 1, 35
11. Calderón, S. (1884).-- Les roches cristallines massives de l'Espagne. *Bull. Soc. Géol. de France*, 13
12. -- (1910).-- Les minerales de España. Junta Amp. Est. e Inv. Madfid.
13. Carpenter, R. O. (1946).-- A new light balancing circuit for the non recording densitometer. *J. Opt. Soc. Amer.*, 36, 676
14. Cortázar, D. (1891).-- Descripción física y geológica de la prov. de Segovia. *Bol. Com. Map. Geol. de Esp.* 17
15. Choffat, P. (1897).-- Espagne et Portugal, Extr. *L'Ann. Geol. Univ.*, 10
16. Daly, R. A. (1914).-- Igneous Rocks and their origin. N. Y.
17. Dallení, M. (1910).-- Etude géologique des Pyrénées del Aragon. *An. Fac. Sci. Marseille*, 19. Paris
18. -- (1916).-- Stratigraphie et tectonique de la région de Noguera (Pyrénées centrales). *Bull. Soc. Géol. de France*, 4^a serie, 12, 243, Paris
19. De-Pedro Herrera, F. (1954).-- Geoquímica de los Granitos de la Sierra del Guadarrama. Tesis doctoral.
20. De la Peña, M. V. y Camuñas, A. (1954).-- Valoración espectroquímica de boro en concentraciones mínimas. *An. R. Soc. Esp. Fis. Quím.*, 51 (B), n° 2, 167
21. Dible, W. T., Truog, E. y Berger, K. C. (1954).-- Boron determination in soils and plants. Simplified curcumin procedure. *An. Chem.*, 26, 418

22. Dickinson, J. (1948).- Absorptionetric determination of boron with sodium alizarin sulphonate. The Analyst, 73, 395
23. Dieke, G. H., Loh, H. Y. y Crosswhite, H. M. (1946).- Spectral intensity measurements with phototubes and the oscillograph. J. Opt. Soc. Amer., 36, 185
24. — y Crosswhite, H. M. (1946).- Spectrochemical analysis with the oscillograph. J. Opt. Soc. Amer., 36, 192
25. Dolique, A. (1950).- Sur la " deshomogénéisation" progressive des melanges pulverulents et ses consequences. Chim. An. 32, 61
26. Ellis, G. H., Zook, E. G. y Baudisch, O. (1949).- Colorimetric determination of boron using 1-1'dianthrimide. An. Chem., 21, 1345
27. Fernández-Cellini, R. y Alvarez, F. (1954).- Determinación colorimétrica del boro con alizarin sulfonato sódico. An. R. Soc. Esp. Fís. Quím., 50(B) nº 1, 59
28. Fúster, J. M. (1951).- Rocas de España Central. III. Granitos y lamprófidos del Pto. de Navacerrada (Segovia). Est. Geol., 14
29. — e Ibarrola, E. (1953).- Rocas de España Central. IV. Pórfidos y lamprófidos magnéticos de La Granja (Segovia). Est. Geol., 18
30. Garfinkel, E. y Follard, A. G. (1954).- 1-1'Dianthrimide method for determination of boron in soils. J. Sci. Food Agr., 3, 136
31. Gillis, J. y Beckout, J. (1952).- Dosages des faibles quantités d'un élément dans une poudre sans l'aide d'échantillons standards. Spectr. A., 5 nº 6, 409
32. Goldschmidt, V. M. (1954).- Geochemistry. Oxford
33. — (1933).- Grundlagen der quantitativen Geochemie. Fortschr. d. Min. u. Petr. Mitt. Bd. 7

34. — y Peters, Cl. (1932 a).— Zur Geochemie des Bors. I. Nachr. Gesell. Wiss. Göttingen Math.-Phys. Kl. III, 25, IV 27, 402
35. — — (1932 b).— Zur Geochemie des Bors. II. Nachr. Gesell. Wiss. Göttingen Math. -Phys. Kl. III, 28, V 31, 528
36. Hatcher, J. T. y Wilcox, L. V. (1950).— Colorimetric determination of boron using carmine. An. Chem., 22, 567
37. Hegedus, A. (1951).— Use of curcumin (turmeric) in the colorimetric microdetermination of boron. Magyar Kém. Folyóirat., 57, 112
38. Hernández-Pacheco, E. (1929).— Datos geológicos de la meseta toledanocacerena y de la fosa del Tajo. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., 29
39. Hernández-Pacheco, F. (1939).— El segmento medio de las Sierras Centrales de Extremadura. Las Ciencias. Año 4, n° 2, Madrid
40. — (1945).— La tectónica peninsular y sus relaciones con las aguas minero medicinales. Discurso recepción R. Acad. Farmacia. Madrid
41. — (1951).— El relieve de las zonas hercínicas peninsulares en la Extremadura Central. Libro Jubilar, t. 1, Ins. Geol. y Min. de España
42. Hoyos de Castro, A. (1945).— Geoquímica I. Monografía de Ciencia Moderna. C. S. I. C.
43. — (1947).— Petrografía. Monografía de Ciencia Moderna. C. S. I. C.
44. Johnson, E. A. y Toogood, M. J. (1954).— The determination of traces of, boron with Quinalizarin. The Analyst, 79
45. Kayser, H. (1941).— Spectroquímica Acta, 2, 1
46. Klockmann, F. y Randoehr, P. (1947).— Tratado de Mineralogía. Barcelona

47. Kramer, H. (1955).-- Determination of boron in silicates after ion-exchange separation. *An. Chem.*, 27, 144
48. Landergrén, S. (1945 a).-- Geochemistry of boron. I. Spectrochemical determination of boron in silicate rocks and sediments. *Arkiv Kemi. Min. Géol.*, 19 A, n° 25
49. — (1945 b).-- Contribution to the geochemistry of boron. II. The distribution of boron in some Swedish sediments, rocks, and iron ores. The boron cycle in the upper lithosphere. *Arkiv Kemi. Min. Géol.*, 19 A, n° 26
50. Landmark, K. (1944).-- Boron content of rocks from Vestlandet and Vest. Jotunheimen (in Norway). *Bergens Mus. Arbok. Naturvitenskapelig Rekke* n° 5
51. Laroche, R. (1950).-- L'influence de l'échantillonnage sur les résultats de l'analyse. *Chim. An.*, 31, 179
52. Lassieur, A. (1951).-- Analyse des silicates. Dunod. Paris
53. Lehard, P. y Dussart, Ch. (1955).-- Contribution au dosage du bore dans les aciers. *Chim. An.*, 37, n° 6, 207
54. Lundegårdh, P. H. (1946).-- Rock composition and development in Central Roslagen, Sweden. *Arkiv Kemi. Min. Géol.*, 23 A, n° 9
55. — (1953).-- The Väte granite (Sweden). *Sver. Géol. Undersökn., serie C. Avhandl. och Uppsat*, n° 534 *Arsbok* 47, n° 5, 34 pgs
56. Mc. Dougall, M. y Biggs, D. A. (1952).-- Estimation of boron in plant tissues. *An. Chem.*, 24, 566
57. Macpherson, J. (1879).-- Breve noticia de la especial estructura de la Península Ibérica. *An. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 8
58. — (1880).-- De las relaciones entre las rocas graníticas y porfídicas. *An. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 9

59. Macpherson, J. (1901).-- *Ensayo de historia evolutiva de la Península Ibérica. An. R. Soc. Esp. Hist. Nat., 10*
60. Machatschki, F. (1953).-- *Spezielle Mineralogie auf geochemischen Grundlage. Viena*
61. Mallada, L. (1895).-- *Explicación del Mapa geológico de España. I: Rocas hipogénicas y estratocristalino. Madrid*
62. Martin, J. R. y Hayes, J. R. (1952).-- *Application of ion-exchange to the determination of boron. An. Chem. 24, 182*
63. Masi, O. (1956).-- *Principi generali di analisi spettrografica. C. R. S., 2, 56. S*
64. Mitchell, R. L. (1948).-- *The spectrographic analysis of soils, plants, and related materials. Tech. Comm. of Soils Sci., n° 4, Harpenden*
65. Mulas Sánchez, J. (1938).-- *Tesis doctoral. Madrid*
66. Maruki, I. y Hairo, K. (1957).-- *Spectrographic determination of traces of boron with curcumin. Nippon Kagaku Zasshi, 78, 845*
67. Naftel, J. A. (1938).-- *Colorimetric microdetermination of boron. Ind. Eng. Chem. A. E., 11, 407*
68. Rockolds, S. R. y Allen, R. (1953).-- *The geochemistry of some igneous rocks series. Geoch. Cosm. A., 4, 105*
69. — y Mitchell, R. L. (1948).-- *The geochemistry of some Caledonian plutonic rocks; a study in the relationship between the major and trace elements of igneous rocks and their minerals. Trans. Roy. Edin. A. E., 4, 182*
70. Okada, S. (1955).-- *Chemical composition of Japanese granitic rocks in regard to petrographic provinces. III. Trace elements. Sci. Repts. Tokyo Kyoiku Daigaku, sec. 8, n° 4, 163*
71. Olson, L. C. y De Turk, E. E. (1940).-- *Determination of boron in some soils of Illinois and Georgia. Soil. Sci. 52, 351*

72. Ostrom, M.E. (1957).-- Trace elements in Illinois Pennsylvanian limestones. Ill. State Geol. Surv., circ. 243
73. Otting, W. (1951).-- Borgehalt und Verteilung des Bors in verschiedenen Pflanzen. Zeit. für Pflanzen-nähr. Dung. Bodenkunde, 55, 235
74. — (1952).-- Borsäure-Bestimmung in pflanzlichen und tierischen Produkten. Angew. Chem., 64, 670
75. Owen, E.C. (1946).-- The determination of boron by the Use of Quinalizarin. The Analyst, 71, 210
76. Parga Pondal, I. (1931).-- Estudio petroquímico de la diorita cuarcífera de la Estaca de Vares (Galicia). An. Soc. Esp. Fis. Quím., 29
77. — (1935).-- Ensayo de clasificación cronológica de los granitos gallegos. An. da Fac. de Ciênc. do Porto, 20, Porto
78. Parks, R.Q. (1942).-- A spectrochemical Method for the Determination of boron in Synthetic Mixtures of Soil Materials. J. Opt. Soc. Amer., 32, 233
79. Pertier, J.M. (1952).-- Aplicaciones de los métodos estadísticos en Química Analítica y en los procesos de fabricación. Inform. Quím. An., 6, 117
80. Pieraccini, R. (1950).-- Distribution of boron in petroleum bearing clays of Piacenza; spectrographic determinations methods. Geochemical discussion. Period. di Min., 19, 209. Roma
81. Rader, L.F. y Hill, W.L. (1938).-- J. Agr. Research, 57, 901
82. Ramírez y Ramírez, E. (1953).-- Sobre una mayor extensión de los macizos graníticos de la Extremadura Central. Est. Geol., 19, 369
83. — (1954).-- El batolito granítico de Plasenzuela (Cáceres). Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., 51, 35
84. Rankama, K. (1946).-- The geochemical differentiation

in the Earth's crust. Bull. Comm. Géol. Finlande, 137. (Versión española por San Miguel Arribas, A. en Est. Geol., n° 10)

85. Ripley-Duggan, B.A. (1953).-- The determination of small quantities of boron. The Analyst, 78, 183
86. Rodríguez, A. (1954).-- Determinación del boro en el suelo por vía espectroquímica. An. Edaf. Fis. Veg., 13, n° 12, 893
87. Roux, E. y Hussen, C. (1950).-- Spectrographic analysis of boron. C.R., 230, 1068 (C.R. Heb. Séances Acad. Sci.)
88. Runnels, R.T. y Schleicher, J.A. (1956).-- Chemical composition of, Eastern Kansas limestones. State Geol. Survey Kansas, 118, 81
89. Sahama, Th.G. (1945 a).-- Spurenelemente der Gesteine in südlichen Finnisch-Lapland. Bull. Comm. Géol. Finlande, 135, 1
90. -- (1945 b).-- The chemistry of the East Fennoscandian Rapakivi granites. Bull. Comm. Géol. Finlande, 136, 15
91. -- y Rankama, K. (1950).-- Geochemistry. Chicago
92. San Miguel Arribas, A. (1953).-- Observations pétrologiques sur les roches lamprophyriques de la Costa Brava Catalane (Bagur). C.R. Congrès Geol. Alger, sec. VI
93. -- (1955).-- Características estructurales del granito de la Costa Brava y su significación petrogenética. Est. Geol., 29 - 30
94. -- y Fernández Polo, J.A. (1959).-- Observaciones sobre la génesis de los pórfidos graníticos. Est. Geol., 15, N° 41-44, 335
95. San Miguel de la Cámara, M. (1936).-- Estudio de las rocas eruptivas de España. Acad. Cienc. Exact. Fis. y Nat., sec. Cienc. Nat., 6. Madrid
96. -- (1955).-- Las pegmatitas del área metamórfica del núcleo anticlinal de Honrubia. Tomo homenaje a F. Pascillo. Barcelona

97. San Miguel de la Cámara, M. (1956).-- Geoquímica de las aguas termales. Discurso ingreso Acad. Nal. de Medicina. Madrid
98. — y Lobato, M. P. (1955).-- Datos sobre la petrografía de los alrededores del Lago de Sanabria en la provincia de Zamora. Est. Geol., 127, 8
99. — y De Pedro Herrera, F. (1956).-- Evolución geoquímica de micacitas a granitos. III Reunión Internacional sobre Reactividad de los Sólidos. Madrid
100. — y San Miguel Arribas, A. (1957).-- Fenómenos de diferenciación metamórfica en el granito de La Cabrera (Madrid). Not. Com. Ins. Geol. Min. de Esp., 46
101. Scott, W. W. y Webb, S. K. (1932).-- Ind. Eng. Chem. A. E. 4, 180
102. Schriell, W. (1929).-- Der geologische Bau des Katalonischen Küstengebirges zwischen Ebro-mündung und Ampurdan. Berlin
103. Sando, T. (1958).-- The granitic rocks of Mount Otakine and its adjacent districts in the Abukuma Massif, Japan. Sc. Repts. Tôhoku Univ., serie 3, 6, 57
104. Silverman, L. y Trego, K. (1953).-- Colorimetric Microdetermination of boron by the curcumin-acetone solution Method. An. Chem., 25, 1264
105. Simonen, A. y Kouvo, O. (1951).-- Archean varved schists north of Tampere in Finland. Bull. Comm. Géol. Finlande, 154, 93
106. Smith, F. M., Schrenk, W. G. y King, H. H. (1948).-- Spectrographic Determination of Boron in Plant Tissues. An. Chem., 20, 941
107. Smith, G. S. (1953).-- Determination of small amounts of boron by means of Quinalizarin. The Analyst, 60, 735
108. Tonani, F. (1957).-- La distribuzione del boro nelle intrusioni granodioritiche toscane del Mte. Capanne (Isola d'Elba) e dell'Isola del Giglio. Atti. Soc. Tosc. Sci. Nat., serie A, 64

109. Tonani, F. y Visibelli, D. (1959).-- Dispositivo per ottenere il profilo fotometrico degli spettrogrammi unitamente alla loro proiezione. VII Seminario spettrochimico. Gazzada. Italia
110. Trinder, N. (1948).-- Estimation of minute amounts of boric acid. *The Analyst*, 73, 194
111. Ueda, Y. (1957).-- Spectrographic studies on the trace elements in the granitic rocks from the Northern Honshu and the Ashio Mountain block. *Sci. Repts. Tohoku Univ.*, serie 3, 5, 1
112. Volbort, A. A. (1954).-- Das Bor in den finnischen Pegmatiten. *Tschern. Min. U. Petre .Mitt.* B. 5, h. 3, 252
113. Wager, L. R. y Mitchell, R. L. (1943).-- Preliminary observations on the distribution of trace elements in the rocks of the Skaergaard intrusion. *Greenland. Min. Mag.*, 26, 283
114. Washington, H. S. (1917).-- Chemical analysis of Igneous Rocks. *U. S. G. S.* 99 pgs.
115. Wasserstein, E. (1951).-- South African granites and their boron content. *Geoch. Cosm. A.*, 1, 329
116. Weinberg, S., Proctor, K. L. y Milner, O. (1945).-- Application of Colorimetry to Analysis of Corrosion Resistant Steels. *Ind. Eng. Chem. A. E.*, 17, 419
117. Winsor, H. W. (1948).-- *An. Chem.*, 20, 176

o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o